

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 34 • HEFT 5 • MÄRZ 1939

## *Anwendung der röntgenographischen Fourieranalyse auf Fragen der chemischen Bindung*

*Von R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann  
und Cl. Peters*

(Forschungslaboratorium Oppau der I. G.-Farbenindustrie A.-G.)

(Mit 12 Abbildungen)

### I. Theoretischer Teil

#### A. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, einen experimentellen Beitrag zu der Frage zu liefern, in welcher Weise sich der Bau eines Atoms bei stofflichen Umwandlungen, d. h. bei der Bindung mindestens eines zweiten Atoms ändert. Bei diesem Problem handelt es sich um eine wesentliche Frage der „Atomchemie“, nämlich um die Frage nach Wesen und Art der chemischen Bindung in den verschiedenen Stoffen mit verschiedener Bindungsart. Man hat zwar für alle Bindungsarten begründete Vorstellungen über die Änderungen, die in den Atomen beim Eingehen einer chemischen Bindung stattfinden, doch liegen quantitative Kenntnisse bisher nur in wenigen einfachen Idealfällen vor. Diese Änderungen können ganz verschiedener Natur sein:

1. Es können ein oder mehrere Elektronen von einem Atom völlig in die Hülle des anderen Atoms übergehen, wodurch die Atome zu Ionen von entgegengesetzter Ladung werden. Die chemische Bindung kommt in diesem Falle zustande durch elektrostatische Kräfte zwischen den Ionen. Dieser Bindungstyp liegt vor bei allen Salzen. Er wird als heteropolare oder Ionenbindung bezeichnet.

2. Bei der Wechselwirkung zweier Atome aufeinander kann jedes der beiden ein oder mehrere Elektronen als sogenannte Bindungselektronen zur Verfügung stellen, die auf Grund von Austauschkräften die chemische Bindung besorgen. Dieser Fall ist von dem erstgenannten grundsätzlich verschieden, denn hier treten keine anziehenden elektrostatischen Kräfte auf, sondern die Bindung kommt dadurch zustande, daß den beiden verbundenen Atomen eine gewisse Zahl von Elektronen gemeinsam angehört. Diese Elektronen werden sich bevorzugt in der Nähe der Verbindungslinie der Kernschwerpunkte der beiden Atome aufhalten. Diese Bindungsart bezeichnet

man als homöopolare Bindung. Ihr Prototyp ist beispielsweise die C-C-Bindung in organischen Molekülen.

3. Ferner kann auch jedes Atom eine bestimmte Zahl von Elektronen abgeben, ohne daß dabei ein Übergang von einer Atomart auf die andere oder eine chemische Bindung durch „lokalisierte“ Austauschelektronen stattfindet. Solche Verhältnisse liegen in den Metallen vor, bei denen man bekanntlich annimmt, daß die Atomrümpfe, also die Ionen, in ein Kontinuum von Elektronen, das sogenannte Elektronengas, eingelagert sind. Diese Bindungsart bezeichnet man als metallische Bindung.

4. Schließlich entsteht noch eine schwache Bindung<sup>1)</sup> durch jene Kräfte, die z. B. organische Moleküle oder auch Einzelatome, wie bei festen Edelgasen, im Kristallverband zusammenhalten. Die Wechselwirkung der Moleküle bzw. Atome erfolgt hier durch die schwächeren und schneller mit der Entfernung abklingenden Dispersionswirkungen, die durch die gegenseitige Influenzierung der vorübergehenden, etwa durch thermische Schwankungen entstehenden, elektrischen Dipolmomente der Atome zustande kommen.

Diese Anschauung vom Wesen der chemischen Bindung läßt die Folgerung zu, daß die verschiedenen Bindungsarten unterscheidbar sein sollten durch die Verschiedenheit der Elektronenanordnung. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, rein experimentell zu untersuchen, ob die genannten Unterschiede mit Hilfe der röntgenographischen Fourieranalyse bei einigen typischen Vertretern der 4 Bindungsarten (NaCl, „Diamant“, Hexamethylen-tetramin [als Körper mit van der Waalscher Bindung zwischen den Molekülen])<sup>2)</sup> nachgewiesen werden können. Zur Beurteilung dieser Fragestellung ist es nötig, zunächst auf das Verfahren der Fourieranalyse näher einzugehen.

#### B. Die Fourieranalyse von Kristallgittern

Das heute wichtigste experimentelle Hilfsmittel zur Erforschung der Elektronenverteilung in und zwischen den Molekülen ist die Kristallanalyse mit Röntgenstrahlen. Diese benutzt die periodische räumliche Verteilung der Atome oder Ionen im Kristall, um die geringen Wirkungen der Einzelatome zu makroskopisch meßbaren Größen zu verstärken. Die Intensitäten der Röntgenreflexe von einem Kristall sind wesentlich bestimmt durch die Fourierkoeffizienten der periodischen Ladungsverteilung im Kristall, soweit

1) Es handelt sich dabei natürlich nicht um eine chemische Bindung im eigentlichen Sinne.

2) Unsere vorläufigen Ergebnisse bei einer Substanz mit metallischer Bindung (Mg) sind in „Naturwissenschaften“ 26. S. 479, 1938 beschrieben. Die ausführliche Mitteilung erfolgt demnächst in dieser Zeitschrift.

diese aus Elektronen besteht, deren Eigenfrequenz klein ist, verglichen mit der Frequenz der benutzten Röntgenstrahlung. Gelänge es nun, alle Röntgenreflexe mit nennenswerter Intensität zu messen und aus diesen durch Korrekturen für alle störenden Einflüsse die Fourierkoeffizienten zu gewinnen, so ließe sich die Ladungsverteilung im Gitter durch eine Fourierreihe exakt berechnen. Tatsächlich stehen dieser Aufgabe eine Reihe von Schwierigkeiten im Wege, durch welche die Anwendbarkeit der Methode und die zu erreichende Genauigkeit eingeschränkt wird. Um den Wert der Ergebnisse abschätzen zu können, muß man diese Einflüsse kennen.

1. Zunächst scheint es unmöglich, die Gesamtladung eines Atoms oder Ions zu bestimmen, da diese erst gegeben ist durch ein Fourierglied mit unendlicher Wellenlänge, entsprechend einem Röntgenreflex mit unendlich kleinem Glanzwinkel, während der erste Röntgenreflex eines Kristalls einer Wellenlänge (Netzebenenabstand) von einigen Ångströmeinheiten entspricht. Diese Tatsache ist jedoch nicht von großer Bedeutung, da die Zahl der Elektronen im Elementarkörper bekannt ist. Die Wellenlängen, die den einzelnen Röntgenreflexen entsprechen, sind nämlich nur Ausdruck dafür, daß die Ladungsverteilung sich periodisch wiederholt. Ergibt die Fourieranalyse, daß die Ladungsdichte zwischen benachbarten Atomen praktisch auf Null absinkt, so steht nichts im Wege, die Gesamtladung zu messen, die um einen Atomkern herum angehäuft ist. Ergibt sich andererseits, daß die Ladungen benachbarter Atome ineinanderfließen, so ist eine Ladung pro Einzelatom nicht mehr zu definieren. Das hat dann aber seinen Grund nicht in einem Mangel der Methode, sondern in der Tatsache, daß es in dem betrachteten Kristallgitter keine abgeschlossenen Atome mehr gibt, so daß (etwa im Fall der homöopolaren Bindung) gewisse Elektronen mehreren Atomen gleichzeitig zugehören.

2. Störender als die Begrenzung der Röntgenreflexe nach langen Fourierwellen hin ist die Begrenzung auf der kurzwelligen Seite. Bei gegebener Röntgenwellenlänge  $\lambda$  wird ein Fourierterm mit einer Wellenlänge  $d$  unter einem Glanzwinkel  $\vartheta$  reflektiert, der durch die Braggsche Bedingung gegeben ist:  $\sin \vartheta = \frac{\lambda}{2d}$ . Damit eine Reflexion stattfinden kann, muß somit  $\frac{\lambda}{2d} < 1$  sein. Nimmt unter den Reflexen, die mit einer bestimmten Röntgenstrahlung noch gemessen werden können, die Intensität nicht schnell genug mit der Fourierwellenlänge  $d$  ab, so bleibt nichts übrig, als die weiteren Reflexe mit einer härteren Strahlung auszumessen. Man muß dabei den Nachteil in Kauf nehmen, daß das Reflexionsvermögen des Kristalls

bei abnehmender Röntgenwelle mit  $\lambda^2$  abnimmt, sowie daß die Reflexe bei kurzen Röntgenwellen sehr dicht zusammenrücken und oft nur durch sehr enge Ausblendung unter weiterem Intensitätsverlust getrennt werden können. Wo es sich experimentell als unmöglich erweist, bis zu den kürzesten Fourierwellen hin zu messen, entsteht die Aufgabe, den Fehler abzuschätzen, den man durch vorzeitiges Abbrechen der Fourierreihe macht.

Bekanntlich ist die gleichmäßige Konvergenz einer Fourierreihe nur in solchen Gebieten gesichert, in denen die darzustellende Funktion und ihre Ableitung stetig ist. Nun sind aber im Kristallgitter am Ort der Atomkerne starke Unstetigkeiten der Elektronendichte zu erwarten, wenn nicht in der Funktion selbst, so doch in ihren Ableitungen. In der Umgegend solcher Unstetigkeitsstellen tritt bei Fourierreihen das bekannte Gibbssche Phänomen auf: Ordnet man die Reihe nach abnehmender Wellenlänge und bricht an irgendeiner Stelle ab, so erscheint die Unstetigkeitswelle umgeben von einem System von Kugelwellen, deren Wellenlänge von der Größenordnung der ersten vernachlässigten Fourierterme ist, und deren Amplituden in der Nähe der Unstetigkeitsstelle am größten sind und nach außen hin langsam abnehmen<sup>1)</sup>. Bricht man die

1) Um den Einfluß des vorzeitigen Abbrechens einer Fourierreihe besser abzuschätzen, kann man den Atomfaktor in der Form

$$F(s) = F(s_0) + (s_0^2 - s^2) \cdot F_1(s)$$

schreiben, wobei

$$s_0 = \frac{1}{d_{\min}} = \frac{2 \sin \vartheta_{\max}}{\lambda}$$

die Abbruchstelle bedeutet. Man erhält nun den Abbruchseffekt in der Umgebung eines Atoms ungestört von den Effekten von Nachbaratomen, wenn man für diesen Atomfaktor nicht die Fourierreihe, sondern das Fourierintegral berechnet. Für den ersten Anteil  $F(s_0)$ , der von  $s$  unabhängig ist, ergibt das im eindimensionalen Fall:

$$q(r) = F(s_0) \int_{-s_0}^{+s_0} e^{-2\pi i s r} ds = \frac{F(s_0)}{\pi r} \sin 2\pi r s_0,$$

im zweidimensionalen Fall:

$$\begin{aligned} q(r) &= F(s_0) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{s_0} e^{-2\pi i s r \cos \varphi} s ds = \frac{s_0 F(s_0)}{r} \cdot J_1(2\pi r s_0) \\ &\approx \frac{F(s_0)}{\pi} \sqrt{\frac{s_0}{r^3}} \sin\left(2\pi r s_0 - \frac{\pi}{4}\right), \end{aligned}$$



Reihe bei immer kürzeren Wellen ab, so konvergiert zwar die Schwankung dieser „Abbruchstellen“ an jeder Stelle im Raum gegen Null, die maximale Amplitude des ganzen Wellensystems aber gegen einen endlichen Wert, der immer näher an die Unstetigkeitsstelle heranrückt. Bei einem Gitter mit festliegenden Atomen könnte daher keine noch so weite Berechnung der Reihe von diesen Abbruchswellen frei werden.

Zum Glück entsprechen nun die Röntgeninterferenzen nicht Momentbildern des Kristalls mit scharf definierten Atomlagen, sondern Mittelwerten über alle Lagen, welche die Atome infolge der Wärme- und Nullpunktsbewegung des Gitters einnehmen. Bei dieser Mittelwertbildung verschwinden die Unstetigkeiten im strengen Sinne, und „Abbruchswellen“ treten nur solange auf, als die ersten vernachlässigten Wellenlängen groß sind gegen das Gebiet, das ein Atomkern bei seiner thermischen Bewegung bestreicht. Geht man mit dem Abbruch der Reihe über diese Grenze hinaus, so strebt nicht nur die Wellenlänge, sondern auch die Amplitude der Abbruchswellen rasch gegen Null. An den Röntgenintensitäten und den aus ihnen berechneten Fourieramplituden erkennt man diese Stelle dadurch, daß sie hier rasch unter die Meßgenauigkeit sinken. Bei unseren Rechnungen erwies sich ein Verhältnis der stärksten zu den schwächsten Fourieramplituden wie etwa 100:1 als ausreichend.

Für eine Röntgenanalyse der Ladungsverteilung im Gitter ergeben sich daraus folgende Konsequenzen:

a) Es ist unmöglich, die Verteilung in völlig ruhenden Atomen zu bestimmen, da die Reihe für sie nicht gleichmäßig konvergiert.

b) Die mittlere Ladungsverteilung bei einer gegebenen Meßtemperatur läßt sich nur berechnen, wenn alle Röntgenreflexe mit Intensitäten oberhalb einer Grenze gemessen sind, die von der gewünschten Genauigkeit abhängt.

im dreidimensionalen Fall:

$$\begin{aligned} \varrho(r) &= F(s_0) \cdot 2\pi \int_0^\pi \sin \vartheta \, d\vartheta \int_0^{s_0} e^{2\pi i r \cos \vartheta} s^2 \, ds \\ &= \frac{s_0 F(s_0)}{\pi r^2} \left( -\cos[2\pi r s_0] + \frac{\sin 2\pi r s_0}{2\pi r} \right). \end{aligned}$$

Die Wirkung des zweiten Gliedes von  $F(s)$  läßt sich abschätzen, indem man wiederum  $F_1(s) = F_1(s_0) + (s_0^2 - s^2) F_1'(s)$  setzt. Die Berechnung ergibt, daß die Abbruchswellen mit dem Faktor  $F_1(s_0)$  mit einer um 1 höheren Potenz von  $1/rs_0$  abklingen als die mit  $F(s_0)$ ; sie können daher bei genügend hohen Werten von  $s_0$  dagegen vernachlässigt werden. Bei weiterer Entwicklung erhält man immer stärker abklingende Wellen.

c) Läßt sich diese Intensitätsgrenze nicht durchweg erreichen, etwa dadurch, daß keine genügend kurzwellige Röntgenstrahlung zur Verfügung steht, so kann eine Röntgenanalyse die Ladungsverteilung bei der Meßtemperatur nicht ohne störende Abbrucheffekte ergeben. Dagegen kann man aus solchen Daten die Verteilung bei einer höheren Temperatur<sup>1)</sup> bestimmen, die dadurch definiert ist, daß die thermische Schwingungsamplitude aller Gitteratome von der Größenordnung der Wellenlängen der ersten fehlenden Fourierterme ist. Um diese Rechnung durchzuführen, bringt man den gemessenen

Röntgenintensitäten einen Faktor  $e^{-\frac{\alpha}{a^2}}$  an, wobei  $\alpha$  so bestimmt wird, daß die Intensität der äußersten gemessenen Reflexe auf die gewünschte Genauigkeitsgrenze herabgedrückt wird.

3. Die Störung der Messungen durch die Temperaturbewegung ist nach diesen Ausführungen leicht zu beurteilen: bei der Bestimmung einer kontinuierlichen Ladungsverteilung läßt sich der Intensitätsverlust durch Temperaturbewegung nicht durch eine Korrekturrechnung ausgleichen. Denn eine solche Rechnung würde immer Intensitäten, die unter der Meßgrenze liegen, auf höhere Werte bringen. Sie müßten dann, um Abbruchstörungen zu vermeiden, in der Rechnung mit berücksichtigt werden, ohne daß experimentelle Daten für sie vorliegen. Im Gegenteil kann es, wie erwähnt, nützlich sein, die Intensitäten auf noch höhere Temperaturen als die des Meßraumes umzurechnen.

4. Außer der Temperaturbewegung werden die Röntgenintensitäten noch von 2 Faktoren beeinflußt, die mit der eigentlichen Gitterstruktur des Kristalls nichts zu tun haben, und die daher vor Aufstellung der Fourierreihe korrigiert werden müssen: von der Absorption und der Extinktion.

Die Absorption entsteht dadurch, daß jeder Röntgenstrahl beim Durchsetzen von Materie pro Zentimeter Weglänge im Kristall einen bestimmten Teil seiner Energie an inkohärente Streustrahlung und an Gitterschwingungen abgibt. Ist der Weg des Primärstrahls vom Eintritt in den Kristall bis zum Ort der Streuung  $s_1$ , der Weg des Sekundärstrahls bis zum Austritt aus dem Kristall  $s_2$ , so wird die Gesamtschwächung durch einen Faktor  $e^{-\mu(s_1 + s_2)}$  dargestellt. Nun

1) Der Ausdruck „höhere Temperatur“ wird hier nur zur Abkürzung gebraucht. Genau genommen handelt es sich um eine Gitteranordnung, die durch isotrope Schwingungen aller Atome mit gleicher mittlerer Amplitude um ihre Ruhelage aus dem Gitter bei Meßtemperatur entsteht. Zu einer wirklichen „Temperaturkorrektur“ wäre dagegen eine Berücksichtigung der verschiedenen Bindungsfestigkeit, Masse und damit Schwingungsamplitude der einzelnen Atomarten erforderlich.

benutzt man aber stets ausgedehnte Primär- und Sekundärstrahlen, so daß die Orte für Eintritt, Streuung und Austritt nicht genau definiert sind. Die wahre Schwächung von Strahlen erhält man dann durch Integration über alle mit den Versuchsbedingungen möglichen Strahlwege. Solche Integrationen sind geschlossen ausführbar nur für Kristalle in Form von planparallelen Platten, bei denen der ganze Primärstrahl zu einer Grenzfläche eintritt, der ganze Sekundärstrahl zu der gleichen oder der gegenüberliegenden Fläche austritt. Außerdem liegt eine numerische Integration tabuliert vor für zylinderförmige Kristalle, in denen Primär- und Sekundärstrahl senkrecht zur Zylinderachse verlaufen, oder, was sich leicht auf diesen Fall zurückführen läßt, beide mit der Zylinderachse den gleichen Winkel bilden. Läßt sich kein Kristall in einer dieser Formen beschaffen, so bleibt nur die Möglichkeit der numerischen Integration, in der man für jeden Röntgenreflex eine genügende Anzahl von äquidistanten Strahlenwegen ausmißt oder berechnet und die Größe  $e^{-\mu s}$  über alle diese Wege mittelt.

Außer diesen geometrischen Schwierigkeiten bietet die Absorption noch ein physikalisches Problem: Offenbar schwankt der „Absorptionskoeffizient“ aus bisher unerkannten Gründen außerordentlich, namentlich, wenn das Gitter aus leichten Atomen besteht, wie im Diamant, Graphit oder den organischen Verbindungen. Theoretische Rechnungen wie die von Jönsson<sup>1)</sup> oder Walter<sup>2)</sup> geben anscheinend immer obere Grenzen für die Absorptionskoeffizienten von Realkristallen. Einige Zahlenangaben über diese Schwankungen sind im experimentellen Teil enthalten (S. 417—419). Der Absorptionskorrektur ist in den folgenden Untersuchungen immer ein  $\mu$ -Wert zugrunde gelegt, der an dem untersuchten Kristall selbst bestimmt worden war.

5. Im Gegensatz zur Absorption, die jeder Röntgenstrahl beim Durchgang durch Materie erleidet, bezeichnet man als „Extinktion“ eine Schwächung, die durch Energieabgabe an reflektierte Strahlen geschieht. Sie hängt somit sehr empfindlich von der Richtung des Röntgenstrahls im Kristall ab, kann in Richtungen, wo starke Sekundärstrahlen entstehen, ein Vielfaches der Absorption betragen, um in Richtungen, die wenige Grade davon abweichen, auf Null zu sinken.

Man unterscheidet primäre und sekundäre Extinktion. *Primäre* Extinktion heißt der Energieverlust durch das Zusammenwirken der Atome eines kohärenten Bereiches. Da hier alle Sekundärwellen

1) E. Jönsson, Absorptionsmessungen im langwelligen Röntgengebiet, Dissertation Uppsala 1928.

2) B. Walter, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen 35. S. 929, 1308. 1927.

von streng periodisch verteilten Gitterpunkten gestreut werden, so ist bei der Wechselwirkung zwischen ihnen und dem Primärstrahl auf die Phasen zu achten. Dadurch entstehen eigenartige Schwebungen in der Energieverteilung auf die verschiedenen Strahlen („Pendellösungen“). Eine exakte Berechnung dieser Effekte liegt nur vor für die planparallele Kristallplatte [Ewald<sup>1)</sup>, Darwin<sup>2)</sup>, Waller<sup>3)</sup>]. Bei anderen Formen der kohärent streuenden Bereiche werden die Erscheinungen sehr kompliziert und sind der numerischen Behandlung nur schlecht zugänglich. Man wird daher nach Möglichkeit Kristalle mit hoher Primärexstinktion vermeiden, bzw. durch leichte plastische oder thermische Beanspruchung die kohärenten Bereiche soweit zu verkleinern suchen, daß in jedem einzelnen nur wenig Energie zwischen den Strahlen übergeht.

Die „sekundäre“ Extinktion entsteht durch das Zusammenwirken verschiedener inkohärenter Bereiche des Kristalls. Da hier über die Phasen der verschiedenen Sekundärwellen nichts ausgesagt werden kann, addieren sich beim Zusammenwirken nur die Intensitäten. In erster Näherung bedeutet daher die Sekundärexstinktion einen Zusatz zum Absorptionskoeffizienten, der mit der Intensität des Sekundärstrahls proportional geht. Erst bei sehr starken Sekundärstrahlen genügt diese Näherung nicht mehr. Man muß dann vielmehr eine Zurückreflexion der Energie aus dem Sekundär- in den Primärstrahl berücksichtigen, was einem weiteren Zusatzglied zum Absorptionskoeffizienten proportional dem Quadrat der Reflexintensität entspricht. Die mathematische Formulierung ist die folgende<sup>4)</sup>: Ist  $Q$  die Energiemenge, die in der Volumeneinheit des Kristalls von einem Primärstrahl der Intensität 1 in den Sekundärstrahl gestreut wird, so ist der „effektive Absorptionskoeffizient“ für diese beiden Strahlen

$$\mu_{\text{eff.}} = \mu + gQ - g'Q^2 + - \dots,$$

wobei im allgemeinen das lineare Glied in  $Q$  bei den stärkeren Reflexen merkliche Energieverluste bedingt, das quadratische nur bei den allerstärksten geringe Störungen verursacht.  $g$  ist eine Materialkonstante, die allein von der Mosaikstruktur des benutzten Kristalls abhängt, dagegen hängen  $g'$  und alle höheren Koeffizienten noch

1) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **54**. S. 519. 1918; Ztschr. f. Phys. **2**. S. 332. 1910; **30**. S. 1. 1924.

2) C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**. S. 315. 675. 1914; **43**. S. 800. 1922.

3) J. Waller, Uppsala Universitets Årskrift 1925; Ann. d. Phys. **49**. S. 261. 1926.

4) Vgl. M. Renninger, Ztschr. f. Phys. **106**. S. 141. 1937.

wesentlich von der Versuchsanordnung ab (Oberflächen- oder Durchgangsreflexion; symmetrischer oder unsymmetrischer Verlauf der Strahlen u. dgl.).

Zur Bestimmung des „Extinktionskoeffizienten“ ermittelt man einige der stärkeren  $Q$ -Werte durch Messungen an Kristallpulver, in dem ja keine richtungsabhängige Extinktion vorkommen kann, und sucht dann dasjenige  $\mu_{\text{eff.}}$ , mit dem die Kristallmessungen dieses Reflexes das gleiche  $Q$  ergeben. Die so bestimmten  $\mu_{\text{eff.}}$  bilden, eventuell mit Ausnahme der stärksten Reflexe, eine lineare Funktion von  $Q$ , aus deren Steigung sich der Extinktionskoeffizient ergibt. — Sind nicht genug Röntgenreflexe so intensiv, daß sie eine exakte Pulvermessung erlauben, so kann man  $Q$  auch aus Einkristallmessungen bestimmen, wenn zwei gleichwertige, stark reflektierende Ebenen in verschiedenen Lagen zur Kristallplatte vorkommen. Da für solche Ebenen die bekannten mittleren Strahlenwege durch den Kristall und damit die mittleren Absorptionen verschieden sind, die Werte von  $g$  und  $Q$  aber gemeinsam, so kann man die beiden gemessenen Sekundärstrahlenergien benutzen, um diese unbekannten Größen zu bestimmen. Das Verfahren arbeitet aber weniger genau, da es auf der Bestimmung der Differenzen großer, wenig verschiedener Intensitäten beruht.

Kennt man den Koeffizienten  $g$  für einen Kristall, so geschieht die Berechnung von  $Q$  aus der gemessenen Intensität  $J$  durch ein Näherungsverfahren (nach Robinson):

Man bestimmt aus der Intensität unter der Annahme eines vorläufigen Wertes  $\mu_{\text{eff.}}^{(0)}$  (der etwa gleich  $\mu$  gewählt werden kann) eine erste Näherung  $Q_1$ , bildet damit ein verbessertes  $\mu_{\text{eff.}}^{(1)} = \mu + gQ_1$ , und mit diesem die zweite Näherung  $Q_2$ , daraus  $\mu_{\text{eff.}}^{(2)} = \mu + gQ_2$  usw., bis sich aufeinander folgende Näherungen innerhalb der Rechengenauigkeit nicht mehr unterscheiden. Das Verfahren konvergiert im allgemeinen schnell, namentlich wenn man schon  $\mu_{\text{eff.}}^{(0)}$  in der Nähe des wahren Wertes  $\mu_{\text{eff.}}$  angesetzt hat. Gelegentlich kommt es freilich bei sehr starken Reflexen vor, daß die Konvergenz schlecht wird oder ganz verloren geht. Das ist ein Zeichen dafür, daß entweder das quadratische Glied in der Sekundärextinktion merklich wird, oder daß noch beträchtliche Primärextinktion vorliegt.

Eine Erscheinung, die mit der Extinktion eng verwandt ist, ist die sogenannte „Umweganregung“<sup>1)</sup>. Bei Reflexen, die sehr schwach sind, kommt es nämlich vor, daß Energie nicht nur direkt durch das

1) Vgl. M. Renninger, a. a. O.

schwache Reflexionsvermögen der untersuchten Gitterebene in den Sekundärstrahl gelangt, sondern auch durch doppelte Reflexion an zwei stark reflektierenden Gitterebenen, wenn solche mit Glanzwinkeln von ähnlicher Größe vorhanden und zufällig gleichzeitig mit der beabsichtigten Gitterebene in reflexionsfähiger Stellung sind. In derartigen Fällen bringt daher der Energieübergang aus dem Primärstrahl in den Sekundärstrahl eine Verstärkung eines schwachen Reflexes hervor. Um den Effekt zu vermeiden, muß durch Drehen der schwach reflektierenden Ebene in sich selbst eine solche Stellung gesucht werden, in der keine fremde Gitterebene gleichzeitig reflektieren kann. Bei genügend weicher Strahlung ist eine solche Stellung immer zu finden. Bei harter Strahlung dagegen können so viele „Umwege“ möglich werden, daß sie nur schwer zu vermeiden sind. Auf diese Erscheinung ist jedoch nur bei sehr *schwachen* Reflexen zu achten. Sie ist experimentell leicht feststellbar.

Hier muß noch eine Bemerkung gemacht werden zu dem Verfahren von Robinson zur Bestimmung der Extinktion. Die Konstante  $g$  hängt nämlich folgendermaßen mit der Mosaikstruktur zusammen: Die Drehung des Kristalls bei der Bestimmung des integralen Reflexionsvermögens werde beschrieben durch einen Drehwinkel  $\delta$ . Es sei  $w(\delta) d\delta$  derjenige Bruchteil des Kristallvolumens, der bei der Kristallstellung  $\delta$  in reflexionsfähiger Stellung ist; somit ist  $\int w(\delta) d\delta = 1$ , dann ergibt sich  $g = \int (w(\delta))^2 d\delta$ . Nun sagt Robinson, die Winkelverteilung  $w(\delta)$  sei ja unmittelbar durch die Form der Intensitätskurve beim Durchdrehen des Kristalls durch den Reflex gegeben. Man brauche diese Kurve nur für die ungleichförmige Schwächung bei den verschiedenen  $\delta$ -Werten zu korrigieren, um  $w(\delta)$  zu erhalten und daraus durch Quadrieren und Integrieren  $g$  zu gewinnen. Diese Überlegung wäre gerechtfertigt, wenn der verwendete Primärstrahl exakt parallel und monochromatisch wäre. Tatsächlich muß man aber immer, um die nötige Intensität zu bekommen, divergente Primärstrahlung verwenden; außerdem sind bekanntlich bei allen Elementen die  $K\alpha$ -Linien, die man im allgemeinen als „monochromatische“ Strahlung benutzt, Dubletts von beträchtlicher Aufspaltung. Daher wird die Breite der Intensitätskurve nicht nur durch die Mosaikstruktur des Kristalls bedingt, sondern auch durch eine Verbreiterung infolge der Primärstrahldivergenz und der Dispersion der Strahlung. Die Dispersionsverbreiterung läßt sich unter großem Energieverlust durch doppelspektrometrische Anordnung eliminieren, dagegen ist eine Trennung der Primärdivergenz von dem Mosaik Effekt nicht möglich<sup>1)</sup>, so daß alle  $g$ -Bestimmungen nach dieser Methode viel zu kleine Werte ergeben. In den von uns versuchten Fällen waren sie meist um etwa eine Zehnerpotenz zu klein.

7. Eine prinzipielle Schwierigkeit der Fourieranalyse besteht darin, daß die Röntgenmessungen nur die Amplitude der Streuwellen liefern, nicht ihre Phasenbeziehungen. D. h., man weiß nicht, an

1) Vgl. M. Renninger, a. a. O.



welchen Stellen im Gitter die Fourierterme positive oder negative Beiträge liefern. Zwei Massenverteilungen, die sich nur dadurch unterscheiden, daß jede Fourierwelle um eine beliebige Strecke parallel verschoben wird, ergeben die gleichen Röntgenintensitäten. Solange es sich bei der Analyse nur darum handelt, die Atomschwerpunkte im Gitter zu finden, lassen sich die Phasen durch ein Näherungsverfahren gewinnen, indem man von einer ungefähr richtigen Struktur ausgeht, für diese mit den bekannten Atomformfaktoren Amplituden  $A_0$  und Phasen  $\delta_0$  berechnet und eine erste Fourierreihe aufstellt unter Benutzung der so vermuteten Phasen  $\delta_0$ , aber mit den gemessenen Amplituden. Die Orte der so gefundenen Ladungsmaxima werden dann als nächste Näherung der Atomlagen angesehen und zur Bestimmung von besseren Phasen  $\delta_1$  benützt, wiederum unter Verwendung der bekannten Atomformfaktoren. Das Verfahren konvergiert, wenn man von einer genügenden Näherung der Ortskoordinaten ausgeht, und wenn außerdem die Atome im Gitter in genügender Näherung durch die bekannten, nach Hartree oder Thomas und Fermi berechneten Atomformfaktoren dargestellt werden. Für das Ziel dieser Arbeit, gerade die Änderungen der Atomform infolge der chemischen Bindungen zu suchen, ist dieses Näherungsverfahren nicht anwendbar.

Nun kommt es aber vor, daß die Symmetrie der Gitter gewisse Aussagen über die Phasen der Wellen erlaubt, nämlich immer dann, wenn zwei entgegengesetzt gleiche Richtungen gleichwertig sind. Das ist der Fall für alle Richtungen des Raumes beim Vorhandensein eines Symmetriezentrums, für alle Richtungen in einer Ebene, wenn senkrecht zu dieser Ebene zweizählige (oder allgemeiner geradzählige) Achsen vorkommen, und für eine einzelne Richtung, wenn senkrecht zu dieser eine Spiegelebene oder Drehspiegelebene liegt. Wellen, deren Normalen in solche Richtungen fallen, müssen am Orte der genannten Symmetrieelemente ebenfalls Symmetrieflächen haben, d. h. sie müssen reine cos-Wellen sein mit der Phase 0 oder  $\pi$  an diesen Stellen. Die Unbestimmtheit der Phase geht hier also über in eine Zweideutigkeit bezüglich des Vorzeichens. Nun ist die Umkehrung des Vorzeichens einer Welle im Gegensatz zu kleinen Phasenverschiebungen ein sehr grober Eingriff in die Analyse, durch die die Geschlossenheit der Atome und die Glätte des Untergrundes stark gestört wird, so daß es nicht schwierig, aber immerhin eine Sache des Probierens ist, das richtige Vorzeichen zu finden. Es wird daher möglich sein, die richtigen Phasen zu wählen für alle Wellen in Kristallen mit Symmetriezentrum, für die Wellen einer Zone in Kristallen mit geradzähligen Drehachsen und die Wellen einer



Richtung in Kristallen mit Spiegelebenen oder Drehspiegelebenen. Die so nach Amplitude und Phase bekannten Wellen erlauben dann die Berechnung der vollen Ladungsverteilung im ersten Fall, einer zweidimensionalen Projektion der Ladungsverteilung in eine Ebene senkrecht zur Zonenachse im zweiten Fall, eine eindimensionale Projektion in die Normale zur Spiegelebene bzw. in die Drehspiegelachse im dritten Fall.

Es bleibt noch zu untersuchen, welche Aussagen über die (dreidimensionale) Ladungsverteilung aus einer Projektion in einer oder zwei Dimensionen zu entnehmen sind. Bekanntlich genügt für ein dreidimensionales Gebilde, das aus scharfen Punkten und Linien besteht, eine Darstellung von Grundriß und Aufriß, d. h. von zwei zweidimensionalen Projektionen in verschiedenen Richtungen, um die räumliche Verteilung eindeutig oder in Sonderfällen mit geringer, endlicher Vieldeutigkeit entnehmen zu können. Eine Fourieranalyse zum Zwecke der Bestimmung von Atomschwerpunkten kann sich daher auch mit solchen Projektionen begnügen, vorausgesetzt, daß die Atome in genügender Entfernung voneinander projiziert werden, um ihre Schwerpunkte als scharfe Maxima der Ladungsdichte erkennen zu lassen. Anders ist es, wenn eine kontinuierlich wechselnde Ladungsverteilung gefunden werden soll. Hier kann man nämlich nicht mehr die Ladungsmaxima und -minima der verschiedenen Projektionen einander zuordnen. Es kann vielmehr in einer Projektion ein Maximum auftreten, das allein durch die Überlagerung verschiedener Orte mit mittlerer Ladungsdichte entsteht. Eine andere Projektion, in der diese Orte an verschiedenen Stellen projiziert werden, würde dann dieses Maximum nicht zeigen. Auch im Sinne der Fourieranalyse kann man sich dies Ergebnis klar machen. Zu einer zweidimensionalen Analyse benutzt man nur die Röntgenintensitäten der Ebenen einer einzigen Zone, zu zwei Projektionen die von zwei Zonen. Diese Projektionen werden nicht verändert, wenn man die Intensitäten der Reflexe außerhalb dieser Zonen in beliebiger Weise variiert, obwohl natürlich die räumliche Ladungsverteilung dadurch eine völlig andere wird. Die Eindeutigkeit (bzw. endliche Vieldeutigkeit) der Projektionen eines Systems von Punkten kommt dadurch zu Stande, daß man hier die Voraussetzung hinzunimmt, daß das Ergebnis eine räumliche Zackenfunktion sein soll.

Noch einen zweiten Fall gibt es, wo man aus einer Projektion die räumliche Verteilung der Ladung erschließen kann: Dann nämlich, wenn man annehmen darf, daß das Gitter aus kugelsymmetrischen Atomen (oder Ionen) aufgebaut ist, die sämtlich in

Punktlagen ohne Freiheitsgrad sitzen. In diesem Fall gibt es nämlich nur eine endliche Anzahl von Strukturfaktoren, aus deren Abhängigkeit vom Glanzwinkel  $\vartheta$  man die Atomformfaktoren berechnen kann. Dürfen die Atome kugelsymmetrisch angenommen werden, so hängen die Atomformfaktoren allein vom Betrag

$$s = \frac{1}{d} = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}$$

ab und können für alle übrigen Gitterebenen zur theoretischen Berechnung der Intensität benutzt werden. Um die Annahme von Kugelsymmetrie zu rechtfertigen, ist notwendig, daß die Projektion des Atoms in eine Ebene Kreissymmetrie zeigt. Wird diese gefunden, ohne daß die Atomlage in der Projektion aus geometrischen Gründen hochsymmetrisch wäre, so ist das eine gute Stütze für den Ansatz. Man kann dann zur Berechnung der räumlichen Ladungsverteilung im Atom entweder von dem Atomformfaktor  $F(s)$  ausgehen:

$$d(r) = \frac{2}{r} \int_0^{\infty} F(s) \sin(2\pi r s) s ds$$

$[d(r) = \text{Ladungsdichte pro Volumeneinheit im Abstand } r \text{ vom Atomkern}]$  oder man kann zuerst die Projektion berechnen, die eine Flächendichte  $\delta(\rho)$  in der Entfernung  $\rho$  vom Atomkern geben möge und daraus berechnen:

$$d(r) = \frac{8\pi}{r} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \delta(\rho) J_0(2\pi \rho s) \sin(2\pi r s) s ds \rho d\rho$$

( $J_0$  ist die Besselsche Funktion erster Art vom Index 0).

Außer in diesen Fällen, wo eine exakte Umrechnung von der flächenhaften Projektion auf die räumliche Dichte möglich ist, kann eine Projektion nützlich werden in solchen Fällen, wo man sicher sein kann, daß das interessierende Gebiet des Gitters in der Projektion von keinen anderen Gebieten mit nennenswerten Ladungen überdeckt ist. Man kann dann zwar nicht die exakte Ladungsverteilung angeben, kann aber doch die in dieser Gegend insgesamt gefundene Ladung auch im Raum in einem verhältnismäßig kleinen Gebiet lokalisieren. Für solche qualitativen Untersuchungen sind vor allem hochsymmetrische Gitter geeignet mit so lockerem Gitterbau, daß man in der Projektion erhebliche Gebiete mit der Ladungsdichte 0 findet. Wegen der Gittersymmetrie sind dann auch Schlüsse auf das Fehlen von Ladungen in anderen Gebieten möglich, die in der Projektion von Gebieten höherer Ladung überdeckt sind.

## II. Experimenteller Teil

### 1. Allgemeines

Um die Feinheiten der Elektronendichteverteilung in einem Kristall mittels Fourieranalyse zu bestimmen, ist es — wie oben ausgeführt — notwendig, das integrale Reflexionsvermögen für Röntgenstrahlen an möglichst vielen Gitterebenen des Kristalls mit möglichst großer Genauigkeit und Empfindlichkeit quantitativ und absolut, also bezogen auf die einfallende Primärintensität zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke haben wir verschiedene Verfahren der Intensitätsmessungen geprüft, und zwar Messungen

1. auf photographischem Wege,
2. mit der Ionisationskammer,
3. mit dem Elektronenzählrohr.

Das unter 1. genannte Verfahren erweist sich als unzweckmäßig, weil die Zahl der Operationen, die das Endresultat liefern, zu groß ist und damit auch die Zahl der möglichen Fehlerquellen. Um zu genauen Resultaten zu gelangen, muß man nämlich 1. möglichst immer die gleiche Emulsion verwenden, 2. unter genau gleichen Bedingungen entwickeln und fixieren, 3. unter genau gleichen Bedingungen photometrieren. Ferner muß man sich — will man die wieder neue Fehlermöglichkeiten bergende Arbeit des Entzerrens der Photometerkurven vermeiden — in Schwärzungsgebieten arbeiten, innerhalb derer Schwärzung der photographischen Schicht und Photometerausschlag lineare Funktionen der eingestrahnten Röntgenintensität sind. Diese Bedingung ist im allgemeinen schwer erfüllbar, wenn man Intensitäten von sehr verschiedener Stärke miteinander in Beziehung zu setzen hat, was sehr häufig vorkommt.

Messungen mit dem *Elektronenzählrohr*<sup>1)</sup> versprechen große Empfindlichkeit, weil es auf jedes einzelne, im Gasraum und an der Wand absorbierte Quant anspricht. Wir prüften zunächst, ob die dadurch gegebene Empfindlichkeit auch mit einer hinreichenden Meßgenauigkeit verknüpft ist.

Auf einer Spektrometeranordnung wurde ein Steinsalzkristall mit der Würfelfläche als Reflexionsebene durch den Braggwinkel durchgedreht. Die einfallende Röntgenstrahlung war durch Kristallreflexion monochromatisiert. Der Reflex fiel in ein Elektronenzähl-

1) A. Jönsson, Ztschr. f. Phys. **36**. S. 426. 1926; **41**. S. 221. 1927; A. Huppertsberg, Ztschr. f. Phys. **75**. S. 231. 1932; G. L. Locher, Phys. Rev. **45**. S. 292. 1934; D. P. Le Gallay, Phys. Rev. **47**. S. 333. 1935; Rev. sc. Instr. **6**. S. 279. 1936; R. Brill, Ztschr. f. Phys. **61**. S. 454. 1930.

rohr aus Zink, in dessen Längsachse ein Al-Fenster zum Strahlungseintritt angebracht war. Anode war ein schwach anoxydierter Stahldraht.

Die Impulse wurden nach üblicher Verstärkung durch eine 2-kreisige Gleichstromverstärkung von einem gut auflösenden Zählwerk gezählt. Es wurde an polierter<sup>1)</sup> Steinsalzwürfelfläche das Reflexionsvermögen mit  $\text{Cu } K\alpha$  ( $\lambda = 1,54$ ) und  $\text{Mo } K\alpha$  ( $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ ) vermessen.

Nach Korrektur des Einflusses der sekundären Extinktion wurden aus der Gleichung

$$J = \frac{Q}{2\mu} = \frac{N^2 e^4 \lambda^3}{4m^2 c^2} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin 2\vartheta} \cdot F^2$$

die  $F$ -Werte für NaCl bei  $290^\circ$  abs. errechnet.

Es zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit den Werten, die von James und Firth<sup>2)</sup> und M. Renninger<sup>3)</sup> gefunden wurden.

$F(\text{NaCl})$  bei  $290^\circ$  abs.

	James u. Firth	Unsere Messung	M. Renninger	Unsere Messung	Theoret. Werte nach Hartree
	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$	Cu $K\alpha$	Cu $K\alpha$	Cu $K\alpha$
200	20,65	20,5	20,85	20,8	20,06
400	11,60	12,3	12,67	11,75	12,27
600	6,89	7,28	7,84	7,45	7,56
800	4,10	4,10			4,15
1000	2,22	2,31			2,42

Über die Genauigkeit dieser Messungen ist folgendes zu sagen:

Für sie sind bestimmend die statistischen Schwankungen der ausgelösten und gezählten Quanten. Da für diese Schwankungen die Gauss'sche Fehlerverteilung gilt, kann man den mittleren relativen Fehler mit  $1/\sqrt{N}$  ansetzen, wobei  $N$  die Anzahl der gezählten Impulse ist. Man muß also 10000 Stöße registrieren, um eine Genauigkeit von 1% zu erreichen.

Starke und mittelstarke Reflexe lassen sich unter diesen Bedingungen in tragbaren Zeiten vermessen. Auch geben sie eine Impulszahl pro Zeiteinheit, die sich deutlich vom „Nulleffekt“ abhebt, der durch die Höhenstrahlimpulse (etwa 10 pro Min. bei unserem Zählrohr) und die von der diffusen Streustrahlung herührenden Impulse gegeben ist. Bei schwachen Reflexen ist die

1) E. Wagner u. H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 68. S. 369. 1922.

2) R. W. James u. E. M. Firth, Proc. Roy. Soc. 62. S. 117. 1927.

3) M. Renninger, Ztschr. Krist. (A) 89. S. 344. 1934.

Impulszahl der Reflexion verhältnismäßig klein gegenüber dem über die ganze Meßdauer mitregistrierten Nulleffekt. Um mit guter Genauigkeit diese kleine Größe als die Differenz zweier großen Größen zu bestimmen, wären viel zu lange Meßzeiten erforderlich. Schließlich ist noch zu beachten, daß für den Proportionalitätsbereich eines Zählrohrs eine obere Grenze durch das Auflösungsvermögen der Verstärkeranordnung einschließlich Zählrohr gegeben ist. Dieses Auflösungsvermögen läßt sich bestimmen und aus diesem und einer gemessenen Impulszahl pro Zeiteinheit kann man die wahre Impulszahl errechnen<sup>1)</sup>. Nun wird aber beim Durchdrehen eines Kristalls durch den Braggwinkel eine sich dauernd ändernde Intensität gemessen. Als Endresultat liefert der Zähler die aufsummierten Impulse. Es läßt sich aber nicht erkennen, mit welchen für kurze Zeitabschnitte geltenden Frequenzen die Impulse aufgetreten sind. Somit läßt sich auch keine Korrektur für das Auflösungsvermögen anbringen.

Wir haben daher die auch sonst übliche, unter 2. angeführte, ionometrische Meßmethode gewählt. Die Methode ist hinreichend experimentell ausprobiert. Sie arbeitet intensitätsproportional und besitzt nur den Nachteil, daß sie im allgemeinen nicht direkt das integrale Reflexionsvermögen liefert. Um dieses zu erhalten, kann man so verfahren, daß man den Ionisationsstrom zur Aufladung einer Kapazität benützt. Wir haben jedoch dieses Verfahren nicht angewendet, weil es einige nicht leicht zu beseitigende Fehlerquellen aufweist. Außerdem zeigt es den auch beim Zählrohr schon erwähnten Nachteil, daß man schwache Reflexe als kleine Differenz zweier großer Werte gegen den Nulleffekt zu messen hat, was die Genauigkeit herabmindert. Infolgedessen haben wir eine Anordnung benützt, die die Intensität in Abhängigkeit von der Kristallstellung zu registrieren gestattet. Aus der erhaltenen Registrierkurve wurde dann das integrale Reflexionsvermögen durch Planimetrierung erhalten. Es zeigte sich, daß eine Genauigkeit von 1—2 % bei starken und mittleren und von 5—10 % bei schwachen Reflexen für unsere Zwecke ausreicht. Die experimentelle Anordnung sei im folgenden beschrieben:

Der monochromatisierte Primärstrahl trifft im Mittelpunkt einer Drehtischanordnung (vgl. Abb. 1) auf den zu untersuchenden Kristall. Dieser kann mittels Synchronmotor in verschiedenen Geschwindigkeiten im Primärstrahl geschwenkt werden. Die reflektierte Strahlung fällt in eine Ionisationskammer, die nach

1) E. Schopper, Ztschr. f. Phys. 93. S. 1. 1934; H. Volz, Ztschr. f. Phys. 93. S. 539. 1934.

dem Prinzip von G. Hoffmann<sup>1)</sup> gebaut wurde. Die spannungs-  
tragenden inneren Wandungen der Kammer bestehen aus einem  
Drahtgeflecht, das elektrolytisch verkupfert ist. Wegen der kleinen  
Oberfläche des Netzes gegenüber einer ebenen Wand wird die An-  
zahl der infolge natürlicher radioaktiver Verunreinigungen aus dem  
Material austretenden  $\alpha$ -Teilchen merklich verkleinert. Die von der  
äußeren Kammerwand herrührenden  $\alpha$ -Teilchen geben ihre Energie

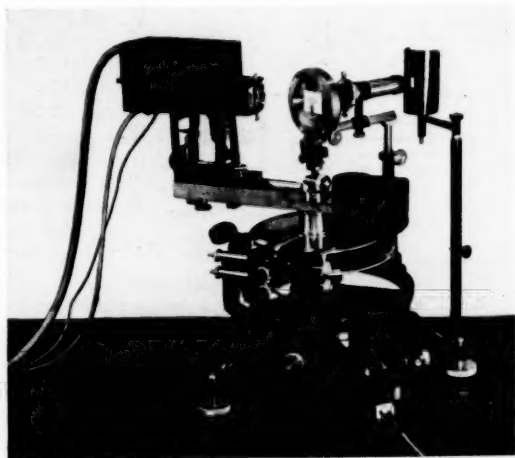


Abb. 1. Anordnung des Kristalldrehtisches und der Ionisationskammer

gänzlich oder zum größten Teil je nach Art der Gasfüllung in dem  
Raum zwischen innerer und äußerer Kammerwand ab und lösen  
somit keinen oder einen bedeutend geringeren Ionenstrom in der  
Kammer aus. Um die durch das Al-Fenster eintretende Strahlung  
möglichst weitgehend zu absorbieren, wurde für die Messungen mit  
Mo-K  $\alpha$ -Strahlung die Kammer mit 50% Xenon in Luft gefüllt.  
Für Messungen mit Cu-K  $\alpha$ -Strahlung genügt Argonfüllung. Der  
in der Kammer erzeugte Ionenstrom steuerte das Gitter eines  
Elektrometerverstärkerrohres der Type Osram T 114. Das Rohr  
hat folgende Betriebsdaten:

Heizspannung 2,0 Volt	Anodenspannung 6 Volt
Heizstrom 80 mA	Gitterisolation $2,5 \cdot 10^{15}$ Ohm
Schirmgitterspannung 4 Volt	Steilheit $4 \cdot 10^{-5}$ Amp./Volt

1) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. 62. S. 738. 1920; 82. S. 413. 1927;  
G. Herzog, Helv. Phys. Acta 6. S. 508. 1933.

Zur Kompensation aller Störungen, vornehmlich der Akkumulatorenschwankungen, wurde eine Zweiröhrenschaltung nach Wynn-Williams<sup>1)</sup> gewählt (vgl. Abb. 2). Ein Elektrometerrohr, das die gleiche Charakteristik wie das Meßrohr hatte und von denselben Stellen der Stromquelle gespeist wurde, lieferte den Kompensationsstrom für den Anodenstrom des Meßrohres. Am Steuergitter lag ein Leckwiderstand in der Größe von  $1,2 \cdot 10^{11} \Omega$ . Dieser

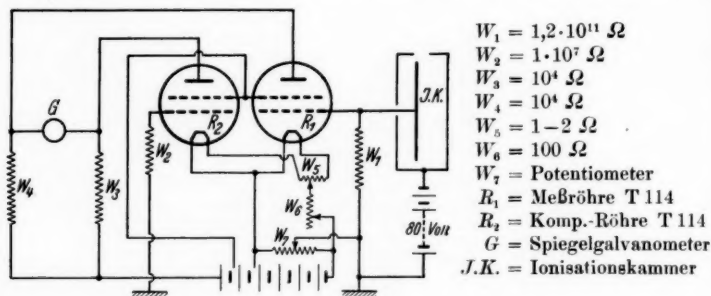


Abb. 2. Schaltschema des Verstärkers

bestand aus Xylol-Alkohol im Glasrohr mit eingeschmolzenen Pt-Kontakten<sup>2)</sup>. Verstärkerrohr und Ableitwiderstand befanden sich in einer mit  $P_2O_5$  getrockneten Atmosphäre. Die durch Änderungen des Meßgitterpotentials hervorgerufenen Anodenstromänderungen wurden mittels Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit  $5 \cdot 10^{-9}$  Amp. pro mm/m Ausschlag) automatisch registriert. Das Galvanometer lag in einer Brücke. Die vier Brückenarme bestanden aus den zwei Elektrometerrohren und zwei Rheostaten von je  $10^4 \Omega$  Widerstand. Der aus Röhrensteilheit, Ableitwiderstand und Galvanometerempfindlichkeit errechnete Verstärkerfaktor der Schaltung betrug  $3 \cdot 10^6$ . Der Galvanometerausschlag wurde photographisch registriert (Abb. 3). Das Registrierpapier befand sich auf einer Trommel, die synchron mit der Kristalldrehung umlief (Synchronmotor-Antrieb).

Als Röntgenquelle dienten abgeschmolzene „Müller-Feinstrukturrohre“ mit Mo- bzw. Cu-Antikathode. Zur Erzielung einer möglichst konstanten Röntgenemission wurde zunächst die Glühkathode des Rohres mit einer großen Akkumulatorenbatterie geheizt. Später

1) M. Wynn-Williams, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, S. 811. 1926; W. B. Nottigham, Journ. Franklin Inst. **209**, S. 287. 1930; L. A. du Bridge, Phys. Rev. **37**, S. 392. 1931; G. Herzog, Helv. Phys. Acta **6**, S. 508. 1933.

2) Später wurde ein Krügerwiderstand — auf Bernstein aufgedampftes Pt — verwandt.



wurde der Hochspannungstransformator und Glühkathoden-Heizstromtransformator von einem Röhren-Feinregler der Firma Siemens gespeist. Dieses Aggregat gibt eine Wechselspannung von  $220 \pm 0,2$  Volt. Die Röntgenemission ist dadurch von Netz-Spannungsschwankungen praktisch nicht mehr beeinflusst. Die Hochspannung wurde sekundärseitig direkt gemessen<sup>1)</sup> mit einem Hochohm-kordel-Drahtwiderstand der Größe  $3 \cdot 10^7 \Omega$ . Es gelang auf diese Art für Vergleichs-

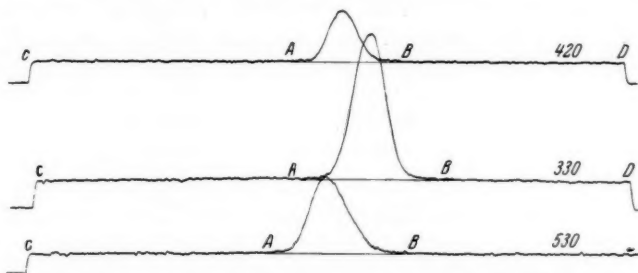


Abb. 3. Beispiel einer Registrierung an Hexamethylentetramin:  
An den Punkten *C* und *D* ist zu erkennen, wie bei Öffnen und Schließen der Ionisationskammer die kontinuierliche Streustrahlung registriert wird. Die planimetrierten Flächen innerhalb der Kurvenzüge *A B A* ergeben die relativen Werte für die Intensitäten der drei Reflexe.

Der Abstand *C-D* entspricht einer Kristalldrehung um  $4^\circ$

messungen zweier Reflexe Spannungs- und Stromstärkenwerte am Röntgenrohr mit großer Genauigkeit zu reproduzieren.

Zur Monochromatisierung wurde  $\text{Mo } K \alpha_1 + \alpha_2$  bzw.  $\text{Cu } K \alpha_1 + \alpha_2$  an einer fehlerfreien Steinsalz-Würfelfläche oder Kalkspat-Rhomboeder-Fläche in der ersten auftretenden Ordnung reflektiert. Zur Bestimmung der absoluten Größe des Reflexionsvermögens wurden die zuerst gemessenen Reflexe eines Kristalles entweder an den gut bekannten Absolutwert des Reflexes (400) von Steinsalz angeschlossen oder direkt zur Intensität des Primärstrahls in Beziehung gesetzt. Letzteres wurde so durchgeführt, daß nach Registrierung des Reflexes der Primärstrahl bei der gleichen Röhrenspannung aber viel geringerer Röhrenstromstärke ebenfalls registriert wurde. Aus dem Verhältnis der Röhrenstromstärken berechnet sich dann die Primärstrahlintensität bei der Reflexmessung. Diese Methode setzt voraus, daß bei gleichbleibender Röhrenspannung die von der Antikathode emittierte Intensität proportional dem Röhrenstrom ist. Es zeigte sich, daß diese Bedingung erst oberhalb einer empirisch zu er-

1) Vgl. M. Renninger, Ztschr. f. Instr. 55. S. 377. 1935.

mittelnden Spannung erfüllt ist. Die emittierte Intensität ist nämlich von der Spannung abhängig nach<sup>1)</sup>

$$I = \text{const} (V - V_0)^n \cdot i$$

$n = 1,7 - 2,0$  je nach emittierter Serie und Element,

$V_0$  = Anregungsgrenze der Serie,  $i$  = Röhrenstrom.

Nun ist bei einer durch Glühventile und Kondensatoren aus Wechselstrom erzeugten Gleichspannung bei steigender Röhrenstromstärke eine steigende Spannungswelligkeit vorhanden. Das heißt  $V - V_0$  ist nicht konstant. Erreicht aber  $V$  eine gewisse Höhe über  $V_0$ , so wirkt sich die durch die Welligkeit hervorgerufene Spannungsschwankung nur noch sehr schwach aus, weil sie ein kleiner Bruchteil der Differenz  $V - V_0$  geworden ist.

Bei dem von uns benutzten Hochspannungsaggregat und Röntgenrohr (Müller-Simplexrohr mit Mo-Anode) liegt oberhalb 30 kV die vorausgesetzte Intensitätsproportionalität vor, die außerdem bestätigt wurde durch die richtige Ermittlung der bekannten 400-Reflexion an polierter Steinsalzfläche.

Die Absolutintensität errechnet sich nach

$$J = \frac{I_{\text{Ref.}} \cdot w \cdot i_{\text{Pr.}} \cdot t \cdot Q_{\text{Pr.}}}{I_{\text{Pr.}} \cdot i_{\text{Ref.}}}$$

$I_{\text{Ref.}}$  = planimetr. Areal der Reflexion,

$I_{\text{Pr.}}$  = planimetr. Areal der Primärstrahlungsmessung,

$w$  = Winkelgeschwindigkeit der Kristalldrehung,

$i_{\text{Ref.}}$  = Röntgenstromstärke bei Reflexmessung,

$i_{\text{Pr.}}$  = Röntgenstromstärke bei Primärstrahlungsmessung,

$t$  = Zeit der Primärstrahlregistrierung in Sek.,

$Q_{\text{Pr.}}$  = Querschnitt des Primärstrahls in mm<sup>2</sup>.

Wenn die reflektierende Kristallfläche größer ist als der Querschnitt des Primärstrahles, so braucht man diesen nicht mehr zu berücksichtigen. Es wird also  $Q_{\text{Pr.}} = 1$ .

Nachdem auf einem dieser Wege einige Reflexintensitäten des zu vermessenden Kristalles ermittelt waren, wurden die anderen Reflexe an diese angeschlossen.

## 2. Durchführung der Messungen an Stoffen mit verschiedener Bindungsart

### 1. NaCl

Die Vermessung des Steinsalzes erfolgte zu einem Teil an Kristall-Oberflächen, die an natürliche Kristalle parallel zu den zu messenden

1) A. Jönsson, Ztschr. f. Phys. 36. S. 440. 1926; S. K. Allison, Phys. Rev. 39. S. 365. 1922.

Gitterebenen angeschliffen waren<sup>1)</sup>, zum anderen Teil wurden in einer parallel zur Ebene 110 geschliffenen Kristallplatte die inneren Gitterebenen zur Reflexion gebracht. Es wurde auf dem Kristalldrehtisch die Platte so angebracht, daß mit ihr eine azimutale Drehung unter Winkelablesung ausgeführt werden konnte, so daß die Kristallplatte um alle Achsen, die der Fläche (110) parallel liegen, geschwenkt werden konnte. Die starken und mittleren Reflexe wurden mit monochromatisierter  $\text{Mo K } \alpha$ -Strahlung gemessen. Die schwachen Reflexe wurden mit nicht monochromatisierter Strahlung vermessen, um durch die größere Primärintensität besser meßbare Galvanometerauslässe zu bekommen. Der Verzicht auf das Monochromatisieren bewirkt zwar Steigerung des kontinuierlichen Untergrundes, ist aber unbedenklich, da die schwachen Intensitäten

Ergebnisse der Messungen am Steinsalz

Indizes	Gemessene Oberflächenintensität	Nach Berücksichtigung der sek. Extinktion	Indizes	Gemessene Oberflächenintensität	Nach Berücksichtigung der sek. Extinktion
1 1 1	$3,27 \cdot 10^{-5}$	$3,34 \cdot 10^{-5}$	8 0 0	$0,452 \cdot 10^{-5}$	$0,452 \cdot 10^{-5}$
2 0 0	43,6	58,5	0 6 6	0,315	0,315
0 2 2	21,7	25,8	5 5 5	0,087	0,087
3 1 1	0,467	0,467	2 6 6	0,332	0,332
2 2 2	15,05	16,48	8 4 4	0,135	0,135
4 0 0	9,96	10,63	9 3 3	0,044	0,044
1 3 3	0,332	0,332	10 0 0	0,110	0,110
4 2 2	5,00	5,16	6 6 6	0,081	0,081
3 3 3	0,263	0,263	10 2 2	0,091	0,091
5 1 1	0,240	0,240	0 8 8	1,039	0,039
0 4 4	2,61	2,67	12 0 0	0,026	0,026
6 0 0	2,13	2,18	4 8 8	0,024	0,024
2 4 4	2,08	2,13	7 7 7	0,014	0,014
5 3 3	0,155	0,155	10 6 6	0,014	0,014
6 2 2	1,605	1,62	12 4 4	0,021	0,021
4 4 4	1,12	1,13	14 0 0	0,013	0,013
1 5 5	0,143	0,143	0 10 10	0,013	0,013
7 1 1	0,131	0,131			

Indizes	Gemessene Durchgangsintensitäten	Reduziert auf Oberflächenreflexion	Indizes	Gemessene Durchgangsintensitäten	Reduziert auf Oberflächenreflexion
3 5 5	$0,080 \cdot 10^{-5}$	$0,141 \cdot 10^{-5}$	4 6 6	$0,077_8 \cdot 10^{-5}$	$0,188 \cdot 10^{-5}$
7 3 3	0,039	0,070	1 7 7	0,013 <sub>9</sub>	0,021 <sub>5</sub>
6 4 4	0,197	0,355	7 5 5	0,013 <sub>6</sub>	0,022
8 2 2	0,174	0,315	3 7 7	0,007 <sub>7</sub>	0,020 <sub>3</sub>
9 1 1	0,023 <sub>6</sub>	0,044			

1) Für das Anschleifen der Kristalle sind wir Herrn Prof. Dr. Himmel, Viktor-Goldschmidt-Institut, Heidelberg, der uns stets in sehr entgegenkommender Weise unterstützt hat, zu großem Dank verpflichtet.

nicht relativ zum Primärstrahl sondern relativ zu bereits bekannten Reflexen bestimmt wurden. Die Messungen wurden an polierten Kristalloberflächen durchgeführt. Poliert wurde nach Anhauchen<sup>1)</sup> der Kristalle durch Reiben auf einer Mattglasscheibe. Durch die Politur erreicht man, daß die Kristalloberfläche eine ausgeprägte Mosaikstruktur erhält. Dadurch wird der Kristall frei von Primärestinktion. Die Sekundärestinktion wurde berücksichtigt durch Modifikation des Absorptionskoeffizienten, indem statt mit  $J = \frac{Q}{2\mu}$

mit  $J = \frac{Q}{2(\mu + gQ)}$  gerechnet wurde (vgl. S. 400).

Der Faktor  $g$  ist nach James und Firth<sup>2)</sup> unabhängig von der Wellenlänge. Nach Messung von Bragg<sup>3)</sup> hat er bei poliertem Steinsalz den Wert 320.

Durch Vergleich der Werte, die für die Interferenz 400 einerseits an polierter Fläche, andererseits an innerer Reflexionsebene der Kristallplatten gemessen wurden, wurde festgestellt, daß auch die Kristallplatte keine Primärestinktion aufwies.

## 2. Diamant

Die Reflexionen des Diamantgitters wurden untersucht an einem kleinen regelmäßig ausgebildeten Oktaeder<sup>4)</sup>, dessen Kantenlängen genau vermessen wurden. Sein Volumen betrug 3,16 mm<sup>3</sup>. Der Kristall wurde vom Röntgenstrahl von allen Seiten umspült und so mit seinem Totalvolumen zur Reflexion gebracht (Bademethode). Die unterschiedlichen Längen der Absorptionswege wurden bei der rechnerischen Behandlung der Ergebnisse in Betracht gezogen. Von der üblichen Art des Monochromatisierens mußte hier aus folgenden Gründen abgewichen werden: Ein durch Reflexion an einer Kristallfläche monochromatisierter Primärstrahl hat die Form einer Spektrallinie. Die Breite dieser Linie ist im wesentlichen bestimmt durch den „Winkelbereich“, in dem die Kristallfläche dem Bragg-Gesetz genügt. Die Linienbreite reicht aber nicht aus, um einen Kristall von mehreren Millimeter Kantenlänge mit homogener Intensität zu umspülen. Die direkt von der Anode

1) E. Wagner u. H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **68**, S. 369. 1922.

2) R. W. James u. E. M. Firth, Proc. Roy. Soc. London **117**, S. 62. 1927.

3) W. L. Bragg, R. W. James, C. H. Bosanquet, Phil. Mag. **42**, S. 1. 1921.

4) Wir danken Herrn Geheimrat Prof. Dr. C. Bosch dafür, daß er uns einige Diamanten aus seiner Sammlung für unsere Messungen freundlichst zur Verfügung stellte. Ebenso danken wir Herrn Dr. Drexler für die Beratung bei der Auswahl der Diamantkristalle.

kommende divergente Strahlung wurde daher durch Filterung monochromatisiert. Zunächst wurde etwa auftretende  $W L \gamma$ -Strahlung (1,473 Å) mit 0,01 mm Ni (Absorptionskante = 1,485 Å) zurückgehalten. Dann durchsetzte die Strahlung ein  $ZrO_2$ -Filter. Bei einer Filterdicke, die  $Mo K \alpha$  auf etwa ein Zehntel schwächt, wird das Intensitätsverhältnis

$$\frac{Mo K \alpha}{Mo K \beta} < 0,005.$$

Ohne Filterung wurde dieser Wert zu 0,42 gemessen. Ein Filter dieser Dicke schwächte das Bremsspektrum des Röntgenrohres, wenn dieses mit 30—36 kV Gleichspannung betrieben wird, sowohl auf der langwelligen wie auf der kurzwelligen Seite von  $Mo K \alpha$ , so daß weitgehend einfarbige  $Mo K \alpha$ -Strahlung erzielt wird.

Durch geeignete Blendenanordnung wurde dem Primärstrahl geeignete Begrenzung und Divergenz gegeben. Es ließ sich unter diesen Verhältnissen die gut bekannte 400 NaCl-Reflexion an polierter Fläche mit einer Abweichung von nur 1,2% bestimmen, die bei den Diamantmessungen in Rechnung gestellt wurde.

Für die absoluten Intensitätsbestimmungen ist es erforderlich, die Größe des Querschnitts des Primärstrahls zu kennen an der Stelle, an der er den Kristall umspült. Zu diesem Zwecke wurde

#### Ergebnisse der Messungen an Diamant

Absolutmessungen mit $Mo K \alpha$ ( $\lambda = 0,710$ Å)					
Indizes	Intensität	Indizes	Intensität	Indizes	Intensität
111	$1,77 \cdot 10^{-5}$	333	$0,101 \cdot 10^{-5}$	800	$0,072 \cdot 10^{-5}$
022	0,811	044	0,159	733	0,0347
311	0,299	533	0,0555	822	0,0688
222	0,0126	622	0,0012	066	0,0724
400	0,383	444	0,0835	555	0,0334
133	0,174	711	0,0436	911	0,0407
422	0,201	155	0,0435	466	0,0881
511	0,105	355	0,0349		

Relativmessungen mit $Mo K \beta$ ( $\lambda = 0,631$ Å)		Relativmessungen mit $Pd K \alpha$ ( $\lambda = 0,584$ Å)	
Indizes	rel. Intensität	Indizes	rel. Intensität
822	1,000	466	1,000
844	0,833	088	0,714
933	0,528	577	0,418
755	0,516	111	0,637
177	0,526	955	0,440
377	0,538	866	0,741
		1133	0,252

der Primärstrahl photographiert. Das geschwärzte Areal des Primärstrahlquerschnitts wurde in beiden Raumrichtungen photometriert. Auf diese Art läßt sich die durch die Randunschärfe bedingte Ungenauigkeit des Strahlquerschnitts eliminieren und der Querschnitt für den homogenen Teil des Strahls errechnen. Es ist selbstverständlich, daß der Querschnitt des homogenen Teils des Primärstrahls stets größer war, als der des Kristalls.

Trotzdem die Meßtischanordnung es gestattete, Reflexionen bis zu Glanzwinkeln von  $2\vartheta = 150^\circ$  aufzufangen, erwies es sich als nötig, mit kurzwelligerer Strahlung noch höher indizierte Netzebenen zu erfassen. Mit  $\text{Mo } K\beta_1$  ( $\lambda = 0,631$ ) aus dem ungefilterten Mo-Spektrum wurde eine Anzahl weiterer Reflexe unter Anschluß an 822 gemessen. Es wurden ferner einige hochindizierte Reflexe mit (durch Kristallreflexion) monochromatisierter Pd-Strahlung ( $\lambda = 0,584 \text{ \AA}$ ) gemessen. Für diese Messungen wurde eine Diamantplatte nach 111 verwendet. Die Platte war ein „Nahtstein“, ein Zwilling mit 111 als Zwillingsfläche. Sie wurde derart aufgestellt, daß nur die inneren Flächen des einen Zwillingspartners zur Reflexion kamen.

#### *Extinktionsbestimmung am Diamant*

Um die für den vermessenen Diamantkristall gültige Extinktionskonstante zu ermitteln, wurde das Reflexionsvermögen einiger starker Kristallreflexe mit dem Reflexionsvermögen der gleichen Gitterebene im idealen Mosaikfalle verglichen. Letzterer ist gewährleistet bei einem hinreichend feinen Kristallpulver.

Von zwei Autoren<sup>1)</sup> wurden bereits Messungen an Diamantpulver ausgeführt. Wir haben Diamantpulver „Winterkorn“ der Firma Winter u. Sohn, Hamburg verwendet. Die Teilchengröße liegt unter  $10^{-4}$  cm, denn eine Debye-Scherrer-Aufnahme ergab homogene Interferenzringe. Zur Messung eignet sich der Interferenzring 111, der hinreichend intensiv ist.

Es wurde eine gepreßte Pulverplatte von 3 mm Dicke so in den monochromatischen  $\text{Mo } K\alpha$ -Strahl gestellt, daß die Plattennormale im Glanzwinkel 111 zum Primärstrahl stand. In dieser Anordnung läßt sich der Absorptionseinfluß dadurch eliminieren, daß man die Intensität des Reflexes vergleicht mit der des Primärstrahls nach Durchgang durch die Pulverplatte; denn die reflektierte Strahlung durchläuft dabei den gleichen Absorptionsweg wie der

<sup>1)</sup> M. Ponte, Phil. Mag. 36. S. 195. 1927; A. H. Armstrong, Phys. Rev. 34. S. 1115. 1929.

Primärstrahl. Durch geeignete Ausblendung wurde ein definierter Anteil des Interferenzkegels von der Ionisationskammer aufgefangen. In unserem Fall wurde bei einer Spalthöhe von 15 mm und einem Abstand Präparat-Ionisationskammer von 69 mm  $1/10,3$  der auf den ganzen Kegel gestreuten Intensität vermessen. Außerdem wurde auf der kurzwelligen und langwelligen Seite der Interferenz die inkohärente Streustrahlung gemessen und der Mittelwert bei der Ermittlung der Reflexintensität in Anrechnung gebracht. Die Bestimmung der Intensität des zugehörigen Primärstrahls erfolgte durch Vergleich mit der NaCl-Reflexion 600 an polierter Fläche.

Unter diesen Bedingungen erhalten wir:

$$\frac{J_0}{J_{111}} = 119,7 \pm 1,5 \%$$

Daraus ergibt sich

$$F_{111} = 2,333 \text{ (bezogen auf ein C-Atom).}$$

#### Messungen des Massenabsorptions-Koeffizienten $\mu/\rho$ am Diamant

In alle Ansätze, die den Begriff der quantitativen Röntgenreflexion beschreiben, geht der Absorptionskoeffizient  $\mu$  des betreffenden Stoffes ein. Er muß daher genau bekannt sein. Von zahlreichen Autoren sind Messungen der Absorption vieler Elemente von kurzen bis zu langen Wellen ausgeführt<sup>1)</sup>. Umfangreiche und zuverlässige Werte sind insbesondere von S. J. M. Allen<sup>2)</sup> und E. Jönsson<sup>3)</sup> durchgeführt.

Die Werte, die für die Massenabsorption des Kohlenstoffes gemessen sind, zeigen voneinander erhebliche Abweichungen. Z. B.:

Autor	$\mu/\rho$ Kohlenstoff	
	$\lambda = 0,71 \text{ \AA}$	$\lambda = 1,54 \text{ \AA}$
Hewlett <sup>4)</sup> . .	0,543	4,9
Allen <sup>2)</sup> . . .	0,68	
" . . .	0,63	
Mark <sup>5)</sup> . . . .	0,53	3,97
Jönsson <sup>3)</sup> . .	0,70	5,50

1) Wien-Harms, Hdb. d. Exp. Phys. XXIV, 1.

2) S. J. M. Allen, Phys. 24. S. 1. 1924; 27. S. 266. 1926; 28. S. 907. 1926.

3) E. Jönsson, Diss. Uppsala 1928.

4) C. W. Hewlett, Phys. Rev. 17. S. 284. 1921.

5) H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Handb. d. angew. phys. Chemie, Bd. 14, 1926.



Wegen der großen Schwankungen der Literaturwerte schien es nötig, am verwendeten Kristallmaterial die Absorption genau zu bestimmen. Der Vollständigkeit halber wurden an mehreren Diamantkristallen, an Diamantpulver und Graphitpulver Messungen ausgeführt.

Der einfarbige Röntgenstrahl durchlief ein Blendensystem, um nach Durchgang durch den Absorber in die Ionisationskammer zu fallen. Mehrfache Messungen mit und ohne Absorber wechselten ab, um einen möglichst genauen Wert für  $J_0/J$  zu erhalten. Als Absorber diente erstens eine planparallele Diamantplatte von genau bekannter Dicke, zweitens wurden zwei verschiedene Diamantoktaeder untersucht. Diese wurden mit der Oktaederkante (110) parallel zum Röntgenstrahl justiert, so daß dieser zur Fläche (111) ein- und zur Fläche ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) austrat.

Der Kristall wurde mittels Mikrometerschraube um auf 0,01 mm genau bestimmte Abstände in der Richtung [001] im Primärstrahl gehoben bzw. gesenkt. Da der Winkel, den die Aus- und Eintrittsflächen miteinander bilden, bekannt ist, kann der Absorptionskoeffizient aus der Änderung der Intensität in Abhängigkeit von der Höhenverschiebung bestimmt werden.

Drittens wurde die Absorption in Diamant- und viertens in Graphitpulver gemessen. Zu diesem Zwecke wurden Preßlinge angefertigt von 25 mm Durchmesser und etwa 3–4 mm Dicke, die mikrometrisch genau ausgemessen wurden. Ebenso wurde das Gewicht dieser Platten ermittelt.

Dann ist der Massenabsorptionskoeffizient zu ermitteln nach

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\ln \frac{J_0}{J}}{t \cdot \rho}.$$

$\rho$  = Dichte des Präparates,  $t$  = Dicke der Schicht.

Folgende Werte von  $\mu/\rho$  wurden gemessen:

	Cu $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$	Mo $K\alpha = 0,71 \text{ \AA}$	Pd $K\alpha = 0,584 \text{ \AA}$
Diamantoktaeder groß .		$0,51 \pm 0,02$	
Diamantoktaeder klein .		$0,61 \pm 0,02$	
Diamantplatte . . . . .	$3,84 \pm 0,04$		
Diamantzwilingsplatte .		$0,50 \pm 0,02$	
Diamantpulver . . . . .		$0,87 \pm 0,025$	0,36
Graphitpulver . . . . .		$0,64 \pm 0,02$	0,54

Der höhere Wert des Absorptionskoeffizienten für das Kristallpulver findet wohl ausreichende Erklärung in der Tatsache, daß hier dem Primärstrahl durch Anregung der Pulverreflexe Energie

entzogen wird. Die Schwankungen der bei den Einkristallen gemessenen Werte sind unerklärlich, da Verunreinigungen oder Dichteschwankungen in dem Maße nicht vorliegen und Reflexe merklicher Intensität unter den Versuchsbedingungen nicht angeregt wurden.

Die starken Abweichungen zwischen diesen und bereits bekannten Messungen, der Unterschied zwischen Diamantpulver und Diamantkristall und der Unterschied zwischen den Diamantkristallen selbst erfordern, daß der Massenabsorptionskoeffizient von jedem Material, an dem Interferenzen gemessen werden, experimentell bestimmt wird.

### 3. Hexamethylenetetramin (Urotropin)

R. W. G. Wyckoff und R. B. Corey<sup>1)</sup> führten quantitative Messungen mit  $\text{Cu K } \alpha$ -Strahlung sowohl am Einkristall wie am Pulver durch. Sie berechneten daraus die Atomformfaktoren für C und N und bestimmten deren Parameter.

Da es für die Ermittlungen von Feinheiten in der Elektronendichteverteilung erforderlich ist, alle Reflexe der auf der Projektionsrichtung senkrecht stehenden Zone (in unserem Falle  $[100]$ ), die noch eine meßbare Intensität aufweisen, bis zu möglichst großen Glanzwinkeln zu erfassen, sind Wyckoffs Messungen für diesen Zweck nicht ausreichend. Wir haben daher, um auch die höher indizierten Interferenzen zu erhalten,  $\text{Mo K } \alpha$ -Strahlung benützt.

Durch sehr langsames Weiterwachsenlassen eines Keimkristalls in gesättigter alkoholischer Lösung wurde ein plattenförmiges Rhombendodekaeder<sup>2)</sup> erhalten. Aus diesem Kristall wurde eine planparallele Platte nach  $(110)$  geschliffen<sup>3)</sup>. Ihre Größe war  $5 \times 8$  mm, ihre Dicke 1,42 mm. Da diese Platte nach orientierenden Messungen primäre Extinktion zeigte (vgl. S. 433), wurde sie durch schnelles Abkühlen in flüssiger Luft weitgehend in den Zustand eines Einkristalles mit ausgeprägter Mosaikstruktur umgewandelt, der nur noch sekundäre Extinktion aufwies. Sämtliche Reflexionen konnten nach der Durchstrahlungsmethode gemessen werden, da bei den hohen Ordnungen, deren Reflexe aus der Strahleintrittsfläche austreten, die Intensitäten nicht mehr meßbar waren. Die Platte wurde mittels Drehaufnahmen so justiert, daß die Richtung  $[001]$  mit der Drehachse zusammenfiel.

1) R. W. G. Wyckoff u. R. B. Corey, Ztschr. f. Krist. A 89, S. 462, 1934.

2) Für die Herstellung dieses Kristalles danken wir Herrn Dr. Eißner, Forschungs-Labor. I. G. Farbenindustrie Oppau-Ludwigshafen.

3) Für die Herstellung dieses Schliffes danken wir ebenfalls Herrn Prof. Himmel.

Folgende Werte wurden erhalten:

Ergebnisse der Messungen an Hexamethylentetramin

110	23,8	$\cdot 10^{-5}$	660	$0,0332 \cdot 10^{-5}$
200	6,1		750	0,0108
220	2,00		910	0,0706
310	0,111		840	—
400	—		930	—
330	0,72		770	—
420	0,241		860	—
510	0,0111		1000	—
440	1,92		1020	0,0081
530	0,428		950	—
600	—		1040	—
620	0,054		1110	0,0064
710	0,0474		880	0,011
550	0,182		970	—
640	0,0173		1130	—
730	0,0231		1060	—
800	0,415		1200	—
820	0,0272			

*Extinktionsbestimmung am Hexamethylentetramin*

Für die Ermittlung des Extinktionskoeffizienten unseres Urotropinkristalls wurden Messungen an einem feinen Kristallpulver vorgenommen. Das Pulver wurde auf eine Teilchengröße von unter  $10^{-4}$  cm gebracht. Unter hydraulischem Druck wurde ein Preßling von 25 mm Durchmesser und 3,45 mm gleichmäßiger Dicke angefertigt. Die gepreßte Platte wurde wie eine Einkristallplatte so in den Primärstrahl gesetzt, daß für jede Interferenz die Plattenoberfläche im Glanzwinkel stand. Diese Fokussierungsmethode läßt sich im Gegensatz zu den Messungen am Diamantpulver hier anwenden, weil mit der hierbei benutzten Cu K  $\alpha$ -Strahlung die Absorption hinreichend groß ist, um mit einer nicht zu ausgedehnten Plattenoberfläche auskommen zu können.

Die Cu K  $\alpha$ -Strahlung wurde angewandt, um die Interferenzringe gut voneinander getrennt zu erhalten, so daß eine genaue Bestimmung des Kontinuums zwischen ihnen gewährleistet war. Zur Beseitigung der Cu K  $\beta$ -Welle wurde die Strahlung mit 0,02 mm Ni gefiltert.

Wie bei der Messung des Pulverreflexes am Diamant wurde auch beim Urotropin durch geeignete Blendenanordnung aus dem ganzen Interferenzkegelschnitt ein definierter Anteil in die Ionisationskammer eingelassen. Auch hier wurde das die Reflexionsringe begrenzende Kontinuum auf der lang- und auf der kurzwelligen Seite vom Ring gemessen und für die Absolutgröße der Reflexion in Anrechnung gebracht. Zur Bestimmung der Absolutgröße der Inter-

ferenz 110 wurde die Intensität des Primärstrahls mittels der ihrer Intensität nach bekannten Reflexion der NaCl-Würfelfläche bestimmt.

Es ergibt sich für 110:

$$\frac{J \text{ des Primärstrahls}}{J \text{ des ganzen Debyeringes}} = 40,5$$

ferner

$$\frac{J_{110}}{J_{200}} = 27,1.$$

Ebenso wurde wie beim Diamant auch am Hexymethylentetramin der Massenabsorptionskoeffizient bestimmt. Auch hier finden sich verschiedene Werte, je nachdem ob der Absorber Pulver oder Einkristall ist. Ferner differieren sie von den Werten, die sich aus Jönssonschen Daten für C, N und H errechnen lassen.

$\mu/\rho$  Hexamethylentetramin

	Mo $K\alpha$ 0,71 Å	Cu $K\alpha$ 1,54 Å
Kristallplatte . . . . .	0,625 $\pm$ 0,01	4,25 $\pm$ 0,04
Kristallpulver . . . . .	0,79 $\pm$ 0,01	4,31 $\pm$ 0,01
Errechnet aus Jönssons Daten für $\mu/\rho$	0,805	6,23

### III. Ergebnisse

#### 1. Natriumchlorid

Zur Darstellung der Elektronenverteilung im Steinsalzgitter ist eine Projektion nach der Flächendiagonalen des Elementarwürfels besonders geeignet. In dieser Projektion (vgl. Abb. 5 b, S. 427 (kommen nämlich nur gleichartige Atome miteinander zur Deckung, so daß man die Elektronenverteilung in jeder der beiden Ionenarten für sich erhält; außerdem hat die Projektionsrichtung den Vorzug, daß eine Verbindungslinie Na-Cl in voller Länge dargestellt wird (in Abb. 5 b die vertikale Verbindungslinie), so daß in dieser Richtung die Elektronenwolken um die Atomkerne in der Projektion nicht tiefer ineinander eindringen können, als sie es im räumlichen Gitter tun. Senkrecht zu dieser ausgezeichneten Richtung erscheinen freilich in der Projektion Ionenabstände, die im Verhältnis  $\sqrt{2}:1$  perspektivisch verkürzt sind. Elektronenwolken, die in dieser Richtung benachbart erscheinen, liegen tatsächlich in verschiedenen Höhen über der Projektionsebene und kommen, auch wenn sie im Raume weit voneinander getrennt sind, in der Projektion noch teilweise zur Deckung. Störungen, die hierdurch auch in der Beurteilung der unverkürzten Verbindungslinien auftreten, werden weiter unten besprochen. Im ganzen hat das Ergebnis, das große, praktisch ladungsfreie Gebiete

auch in der Projektion ergab, unsere Beschränkung auf die Projektion nach (110) gerechtfertigt. Wir konnten daher unsere Messungen auf Reflexe vom Typ (*hkl*) beschränken. Lediglich (420) ist außer diesen Reflexen noch gemessen worden, um die Gesetzmäßigkeit von gewissen Eigentümlichkeiten der Intensitäten zu prüfen.

Bei der Auswertung der Meßergebnisse am Steinsalz wurde auf besondere Absorptions- und Extinktionsmessungen verzichtet. Vielmehr wurde für die Absorption der Wert nach Jönsson, d. h. für Molybdän- $K\alpha$ -Strahlung  $\mu = 18,13$ , verwendet und für die Ex-

Tabelle 1

Gemessene Intensitäten  $J$ , experimentelle und theoretische Strukturamplituden  $F_e, F_{th}$ , von Steinsalz, bezogen auf  $F_{000} = 28$ .

<i>hkl</i>	$1/d$	$J \cdot 10^6$	$F_e$	$F_{th}$	<i>hkl</i>	$1/d$	$J \cdot 10^6$	$F_e$	$F_{th}$
111	,308	33,4	4,355	4,2	1111	1,970			,8
200	,355	585,0	19,65	20,0	577	1,970			,8
022	,502	258,0	15,66	16,2	088	2,010	,39	1,41	1,5
311	,589	4,67	2,30	2,5	955	2,033			,7
222	,615	164,8	14,01	13,8	1044	2,041			1,3 <sub>s</sub>
400	,710	106,3	12,24	12,1	288	2,041			1,3 <sub>s</sub>
133	,774	3,32	2,28	2,5	866	2,072			1,2 <sub>s</sub>
422	,841	51,6	9,66	9,6	1133	2,094			,6
333	,923	2,63	2,27	2,6	1200	2,132	,26	1,13	1,1
511	,923	2,40	2,17	2,6	488	2,132	,24	1,11	1,1
044	1,005	26,7	7,62	8,1	777	2,154	,14	,83	,5
244	1,066	21,3	7,10	7,5	1222	2,190			1,0
600	1,066	21,8	7,18	7,5	199	2,269			,4
533	1,165	1,55	2,04	2,4	688	2,275			,8
622	1,178	16,2	6,64	6,2	1311	2,322			,4
444	1,231	11,3	5,72	5,7	399	2,322			,4
155	1,269	1,43	2,08	2,1 <sub>s</sub>	1155	2,322			,4
711	1,269	1,31	1,99	2,1 <sub>s</sub>	1066	2,330	,14	,76	,7
355	1,353	1,41	2,18	1,9 <sub>s</sub>	1244	2,357	,21	,92	,7
800	1,421	4,52	4,03	4,2	977	2,377			,4
733	1,454	,70	1,61	1,7	1333	2,430			,3
644	1,465	3,55	3,65	3,9	599	2,430			,3
066	1,508	3,15	3,51	3,7	888	2,462			,6
822	1,508	3,15	3,51	3,7	1400	2,488	,13	,65	,5
555	1,539	,87	1,87	1,5	01010	2,512	,13	,63	,5
266	1,549	3,32	3,66	3,3					
911	1,619	,44	1,37 <sub>s</sub>	1,4	420	,794	6,51	10,26	10,7
466	1,666	1,88 <sub>s</sub>	2,90	2,8					
844	1,740	1,35	2,51	2,5					
933	1,768	,44	1,45	1,1					
177	1,768	,21 <sub>s</sub>	1,01	1,1					
755	1,768	,22	1,02	1,1					
1000	1,776	1,10	2,30	2,3					
377	1,838	,20 <sub>s</sub>	1,00	1,0					
666	1,845	,81	2,01	2,0					
1022	1,845	,91	2,13	2,0					

tinktion der Wert von Bragg, James und Bosanquet<sup>1)</sup>  $g = 320$ . Beide Werte haben sich bewährt, zunächst dadurch, daß mit ihnen die gemessenen Intensitäten auf Atomfaktoren führten, die in ausgezeichneter Übereinstimmung waren mit den theoretisch von Hartree berechneten für  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  nach Umrechnung auf

Zimmertemperatur durch einen Faktor  $e^{-B \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2}} = e^{-\frac{4B}{d^2}}$  mit  $B_{\text{Cl}} = 1,25$ ,  $B_{\text{Na}} = 1,55 \text{ \AA}^2$  nach Waller und James<sup>2)</sup>. Eine zweite

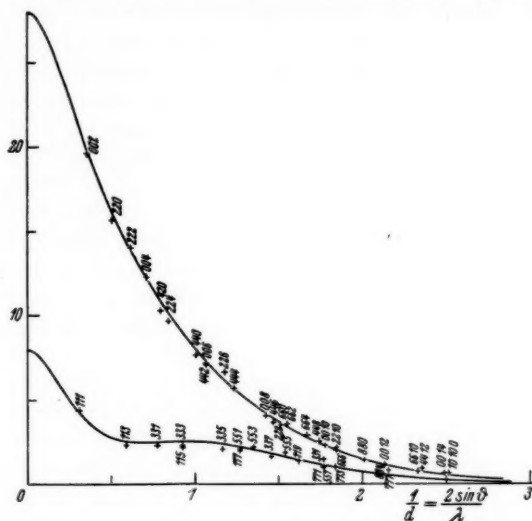


Abb. 4.  $F$ -Werte der Steinsalzreflexe nach unseren Messungen verglichen mit den Kurven für  $(\text{Cl}^- + \text{Na}^+)$  und  $(\text{Cl}^- - \text{Na}^+)$  nach Hartree ( $\frac{1}{d} < 2,2$ ) und Pauling ( $\frac{1}{d} > 2,2$ ) bei  $20^\circ \text{C}$

Bestätigung der angenommenen  $\mu$ - und  $g$ -Werte ergibt sich daraus, daß die Fourieranalyse in großer Entfernung von den Atomen mit den so berechneten  $F$ -Werten einen großen, praktisch ladungsfreien Bereich liefert, wie es von einem Ionengitter zu erwarten ist.

Einen Vergleich der  $F$ -Werte aus den Meßdaten nach Hartree geben Tab. 1 und Abb. 4.

Aus der Verteilung der Meßpunkte in Abb. 4 gewinnt man den Eindruck, daß sie die Hartreesche Kurve bis auf eine geringfügige

1) W. L. Bragg, R. W. James u. C. H. Bosanquet, Phil. Mag. 42. S. 1. 1921.

2) I. Waller u. R. W. James, Proc. Roy. Soc. A. 117. S. 214. 1927.

systematische Abweichung auf der Kurve für die Differenzen Cl-Na gut bestätigen und mit einem mittleren Fehler von  $\pm 0,26$  um diese theoretischen Werte streuen. Der nächstliegende Versuch, die wirklich gemessenen  $F$ -Werte zu einer Fourieranalyse zu benutzen, führte zu starken Untergrundschwankungen, da diese Werte lückenlos nur bis zum Wert  $\frac{1}{d} = 1,85$  vorlagen und die vereinzelt höheren Werte, die wegen besonders günstiger Reflexionsbedingungen noch beobachtet waren, nicht zum Ausgleich der Abbruchsschwankungen ausreichten<sup>1)</sup>.

Um eine übersichtliche Darstellung unserer Versuchsergebnisse zu erhalten, wurde daher eine Rechnung für höhere „Temperatur“ ausgeführt (vgl. Einleitung 3 S. 398), d. h. die gemessenen sowohl wie die Hartreeschen  $F$ -Werte wurden multipliziert mit  $e^{-\beta \Sigma h^2}$ , wobei  $\beta = 0,03$  gesetzt wurde, so daß für die Grenze der zusammenhängenden Messungen bei  $\Sigma h^2 = 108$  der Unterschied zwischen gemessenen und Hartreeschen  $F$ -Werten von 0,13 auf 0,005 herabgedrückt wird und eine Verwendung der Hartreeschen Werte für die höheren Reflexe bei der Rechengenauigkeit von  $\pm 0,005$  keine merklichen Fehler mehr erwarten läßt. Der Wert  $\beta$  steht dabei mit der Temperatur in der Beziehung:

$$\beta = \frac{6 h^2}{4 a^2 \bar{m} k \Theta} \left\{ \frac{\Phi(\Theta/T)}{\Theta/T} - \frac{\Phi(\Theta/T_0)}{\Theta/T_0} \right\},$$

wo  $\Theta$  die charakteristische Temperatur,  $T_0$  die Meßtemperatur,  $T$  die Rechentemperatur ist, ferner  $a$  die Gitterkonstante,  $\bar{m}$  das mittlere Atomgewicht und

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^{\xi^2} - 1}$$

die Debyesche Funktion<sup>2)</sup> bedeutet. Mit  $\Theta = 281^\circ$ ,  $T_0 = 293^\circ$ ,  $\bar{m} = 30 \cdot m_H$  ergibt sich für  $\beta = 0,03$  die Rechentemperatur  $T = 371^\circ$  absolut, also etwa  $100^\circ \text{ C}$ .

Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Tab. 2 und Abb. 5 dargestellt. Die Zahlen und die Höhenlinien stellen hier die Elektronendichte  $\rho$  der Projektion dar in der Einheit „Elektronen pro

1) Vgl. die Abbildung in unserer vorläufigen Mitteilung, Naturwissenschaften 26. S. 29. 1938.

2) Numerische Tabellen für  $\Phi(x)$  bei P. Debye, Ann. d. Phys. 43. S. 49. 1914; P. P. Ewald, Handb. d. Phys. 2. Aufl. Bd. 23, 2, S. 311. 1933 und Internat. Tabellen zur Best. von Kristallstrukturen 2. Bd. S. 574. 1935.



Quadrat-Ångströmeinheit“, wobei die Dicke der projizierten Schicht gleich der kleinsten Identitätsperiode in der Projektionsrichtung gewählt ist, so daß das Integral  $\int \rho df$ , genommen über die Fläche der Elektronenanhäufung um den Punkt Cl, gerade die Elektronenzahl eines Cl-Ions, das Integral über die Fläche um Na die eines Na-Ions ergeben sollte.

Ein Vergleich mit der Darstellung aus unserer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup>, die ohne diesen Temperaturfaktor berechnet war, zeigt, daß die Abbruchsschwankungen hier völlig verschwunden sind, allerdings auf Kosten der Schärfe und Höhe der Elektronenanhäufungen um die Atomkerne herum. Dafür hat das neue Bild den Vorzug der Eindeutigkeit, d. h. es können keine nicht reellen Dinge mehr durch Abbruchsschwankungen vorgetäuscht werden. Das Bild setzt sich aus nahezu kreissymmetrischen Ladungsverdichtungen um die Orte der Atomschwerpunkte zusammen, die auf ein niedriges Grundniveau von etwa  $\frac{1}{4}$  Elektron pro  $\text{\AA}^2$  absinken. Einige auffallende Eigenschaften der Darstellung (der leichte brückenförmige Anstieg auf den doppelten Wert im Punkte B zwischen den Cl-Atomen, oder der sehr niedrige Wert an der Stelle D, der um über 0,5 Einheiten zurückbleibt hinter dem, was man durch einfache Überlagerung der Ladungsabfälle Cl-A und Na-A' erwarten würde), lassen sich sicher nicht als restliche Abbrucheffekte deuten. Sie verschwinden völlig, wenn man die Rechnung mit den  $F$ -Werten nach Hartree ausführt statt mit unseren Messungen<sup>2)</sup>. Die Intensitätsabweichungen die diese Effekte erzeugen, liegen noch innerhalb der Grenzen der möglichen Meßfehler. Nur gewisse Gesetzmäßigkeiten geben einen Hinweis, daß es sich möglicherweise um einen reellen Effekt handeln könnte. So sind sämtliche Reflexe vom Typ  $(4n+2, 4n+2, 4n+2)$  stärker, fast alle Reflexe  $(4n, 4n, 4n+2)$  schwächer gefunden worden, als die Hartreekurven erwarten ließen. Das würde auf Elektronenanhäufungen an den Punkten  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  usw., Elektronenmangel in  $(\frac{1}{4}, 0, 0)$  usw. hindeuten. Zur Entscheidung, ob hier reelle deformierende Wirkungen der Ionen aufeinander vorliegen oder nur eine Reihe von zufälligen Meßfehlern, sind weitere Untersuchungen an Alkalihalogensalzen im Gange.

Versucht man, aus Abb. 5 die gesamte Elektronenzahl, d. h. den Ionisationszustand der Atome zu bestimmen, so ergeben sich

1) Naturwissensch. 26. S. 29. 1938.

2) Das Diagramm in der Veröffentlichung von H. G. Grimm, Naturw. 27. S. 1. 1939 ist aus den Hartreekurven bei einer Rechentemperatur von  $100^\circ \text{C}$  gewonnen worden.

Schwierigkeiten bei der Abgrenzung der Atome. Die Überlappung der Ladungswolken bei  $D$  ist natürlich der größte störende Effekt. Aber auch in der Richtung der in voller Länge projizierten Atomverbindung sind die Projektionen der Atome nicht so frei voneinander, daß man hier mit Sicherheit einen „Normalabfall“ der Ladungsdichte ablesen könnte. Dazu wäre es unter anderem nötig, daß in einer gewissen Nachbarschaft dieser Linie die Höhenlinien

Tabelle 2<sup>1)</sup>

Elektronendichten in der Projektion des Steinsalzgitters nach [011] für  $T=370^\circ$

Cl	22,31	20,56	16,26	11,20	6,97	4,13	2,47	1,57	1,10	,79	,53	,37	,29 A
	21,43	19,77	15,64	10,81	6,76	4,05	2,44	1,57	1,10	,79	,54	,36	,29
	18,87	17,60	13,97	9,73	6,18	3,76	2,32	1,53	1,09	,80	,55	,37	,30
	15,71	14,52	11,62	8,22	5,36	3,36	2,15	1,46	1,07	,79	,55	,39	,32
	12,12	11,26	9,11	6,59	4,43	2,91	1,95	1,38	1,05	,78	,56	,40	,33
	8,88	8,83	6,80	5,06	3,55	2,45	1,74	1,29	1,00	,76	,53	,41	,36
	6,25	5,88	4,93	3,81	2,81	2,04	1,51	1,16	,92	,71	,53	,41	,38
	4,39	4,12	3,56	2,89	2,24	1,70	1,28	1,02	,83	,68	,53	,44	,41
	3,06	2,94	2,62	2,21	1,79	1,40	1,09	,87	,74	,63	,52	,46	,43
	2,21	2,14	1,98	1,73	1,46	1,19	,92	,77	,67	,59	,52	,48	,47
	1,67	1,64	1,55	1,42	1,22	1,01	,81	,66	,59	,54	,52	,50	,50
	1,31	1,31	1,26	1,18	1,06	,87	,72	,59	,53	,51	,52	,54	,53
	1,12	1,12	1,10	1,06	,94	,80	,65	,54	,48	,47	,50	,52	,53 B
D	1,10	1,10	1,06	1,00	,89	,74	,60	,49	,44	,44	,47	,51	,53
	1,25	1,24	1,17	1,07	,91	,75	,60	,48	,41	,41	,44	,48	,50
	1,65	1,58	1,46	1,25	1,02	,80	,61	,48	,39	,37	,40	,44	,47
	2,32	2,22	1,95	1,60	1,22	,89	,65	,47	,39	,35	,38	,42	,43
	3,34	3,14	2,73	2,12	1,53	1,07	,74	,51	,39	,34	,37	,39	,41
	4,66	4,40	3,73	2,84	1,97	1,28	,82	,53	,38	,34	,36	,38	,38
	6,39	6,01	5,01	3,74	2,52	1,57	,95	,58	,39	,33	,34	,37	,36
	8,41	7,88	6,51	4,75	3,12	1,91	1,14	,68	,42	,31	,30	,32	,33
	10,48	9,85	8,04	5,81	3,77	2,25	1,31	,74	,45	,30	,28	,31	,32
	12,02	11,50	9,40	6,75	4,33	2,55	1,45	,80	,45	,28	,25	,27	,30
	13,60	12,68	10,35	7,41	4,72	2,77	1,54	,85	,46	,27	,23	,25	,29
Na	14,05	13,12	10,69	7,64	4,87	2,54	1,59	,85	,46	,27	,23	,26	,29 A'

streng konzentrische Kreisbögen um die Atomkerne wären. Die beste Elimination solcher Überlappungseffekte, die mit unseren Meßdaten möglich ist, besteht darin, durch die gemessenen  $F$ -Werte der geraden und der ungeraden Reflexe möglichst glatte Kurven zu legen, aus diesen die  $F$ -Kurven der isolierten Atome (bzw. Ionen) Cl und Na durch Addition und Subtraktion zu gewinnen und daraus durch eine numerische Integration die räumliche Ladungsdichte  $\rho(r)$  im Abstand  $r$  vom Kern und die gesamte Elektronenzahl zu berechnen:

1) Die vertikale Richtung Cl-D-Na in Tab. 2 entspricht der kurzen, horizontalen Verbindung in Abb. 5a. Die Tabelle kommt also erst nach Drehung um  $90^\circ$  mit dem entsprechenden Abschnitt der Abbildung zur Deckung. Die Zuordnung wird erleichtert durch die eingetragenen Zahlen 22,31 in Cl, 14,05 in Na, 1,10 in D und 0,53 in B.



Für die Rechnung wurden diese Integrationen ersetzt durch Summationen mit Intervallen  $\Delta s = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $\Delta r = 0,1 \text{ \AA}$ . Für die Elektronendichte bei Zimmertemperatur ergaben sich dabei die Kurven in Abb. 6a. Mehr Einzelheiten erkennt man, wenn man statt  $\rho(r)$  den Wert  $4\pi r^2 \rho(r)$  aufträgt, d. h. die Elektronenzahl zwischen den Kugelschalen  $r$  und  $r + dr$  angibt. Im Gegensatz zu den einfachen Dichtekurven erkennt man an diesen Kurven

Tabelle 3

Ladungsdichte in den kugelsymmetrisch ausgemittelten Ionen  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Na}^+$   
(bei  $\sim 100^\circ \text{C}$ )

Kern- abstand $r (\text{\AA})$	$\text{Cl}^-$				$\text{Na}^+$			
	$\rho (\text{El. \AA}^{-3})$		$4\pi r^2 \rho (\text{El. \AA}^{-1})$		$\rho$		$4\pi r^2 \rho$	
	exp.	Hartree	exp.	Hartree	exp.	Hartree	exp.	Hartree
0,0	149,73	142,00	0	0	60,10	56,86	0	0
,1	112,56	114,59	14,14	14,40	53,40	50,62	6,71	6,36
,2	61,02	62,44	30,68	31,98	33,55	31,79	16,87	15,98
,3	25,04	25,71	28,32	29,08	17,28	16,56	19,54	18,73
,4	9,38	9,45	18,86	19,00	8,56	8,50	17,24	17,11
,5	3,54	3,29	11,11	10,33	4,19	4,38	13,16	13,75
,6	2,19	1,90	9,91	8,60	1,89	2,21	8,96	10,01
,7	1,79	1,25	8,83	7,75	,99	1,20	6,10	7,41
,8	,96	,92	7,76	7,40	,36	,52	2,89	4,16
,9	,70	,72	7,10	7,35	,13	,20	1,28	2,02
1,0	,53	,57	6,87	7,20	,11	,11	1,42	1,38
,1	,44	,44	6,70	6,70	,09	,06	1,37	,88
,2	,31	,29	5,58	5,25	,05	,04	1,02	,70
,3	,23	,19	4,58	4,20	,03	,02	,90	,61
,4	,14	,13	3,60	3,45	,02	,01	,67	,44
,5	,10	,10	2,90	2,85	,02	,00	,50	,25
,6	,07	,07	2,23	2,20	,01	,00	,44	,0
,7	,05	,05	1,82	1,80	,01		,41	
,8	,04	,04	1,51	1,50	,01		,36	
,9	,03	,03	1,2	1,2	,01		,25	
2,0	,02	,02	1,0	1,0	,0		,2	
,1	,02	,02	,9	,9				
,2	,01	,01	,7	,7				

merkliche Unterschiede, je nachdem man von den Hartreeschen  $F$ -Werten ausgeht (Abb. 6c) oder von glatten  $F$ -Kurven, die unseren Meßpunkten möglichst gut angepaßt sind (Abb. 6b). Mit unseren Werten erscheint vor allem die  $M$ -Schale des  $\text{Cl}$ -Ions weniger ausgeprägt und das  $\text{Na}$ -Ion dehnt sich merklich weiter aus. Im Integralwert der gesamten Elektronenzahl machen sich diese Unterschiede nur wenig geltend. Wir erhalten mit den Hartreeschen Kurven 17,72 und 9,98 Elektronen für  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Na}^+$ , mit unseren Werten 17,84 und 10,08.

## 2. Diamant

Auch bei der Darstellung des Diamantgitters haben wir uns auf eine Projektion nach (110) beschränkt. Wie beim Steinsalz projiziert sich hier ein Teil der kürzesten Verbindungen zwischen Nachbaratomen in voller Länge, und Überdeckungen dieses Gebietes durch Ladungen anderen Ursprungs sind kaum denkbar. Die Hauptschwierigkeiten bei der Auswertung der Reflexintensitäten waren die folgenden:

1. Es stand kein großer Kristall zur Verfügung, in dem man einen definierten Strahlweg mit gegebener Eintritts- und Austrittsfläche hätte erzeugen können. Vielmehr mußte ein kleiner oktaederförmiger Kristall im breiten Primärstrahl gebadet werden. Die Absorption mußte unter diesen Verhältnissen durch numerische Mittelung der Strahlwege bestimmt werden. Auch die Extinktion erwies sich als merklich. Sie wurde bestimmt aus einer Pulvermessung des Reflexes (111) und Aufsuchen eines solchen

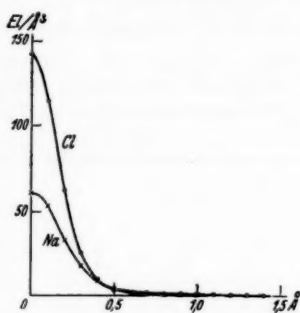
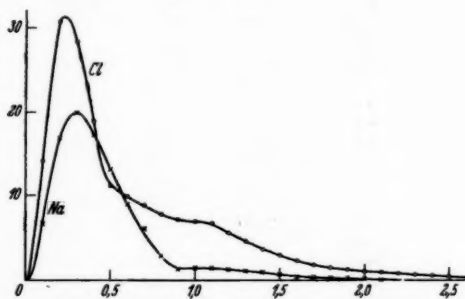
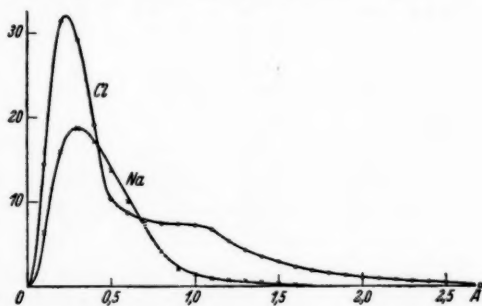
a) Räumliche Dichte  $\rho(r)$ ;b) Lineare Dichte  $4\pi r^2 \rho(r)$  (gemessene Werte);c) Lineare Dichte  $4\pi r^2 \rho(r)$  (Hartreesche Werte)

Abb. 6. Elektronendichte im Cl- und Na-Ion als Funktion des Kernabstandes (bei 100° C)

effektiven Absorptionskoeffizienten des Einkristalls  $\mu_{\text{eff.}} = \mu + gQ$ , daß die Einkristallmessung auf den gleichen Wert von  $Q$  und  $F$  führte, wie die Pulvermessung. Da es sich bei der Extinktionskorrektur

Tabelle 4

Gemessene Intensitäten  $J$ , experimentelle Strukturamplituden  $F$  für Diamant (bezogen auf  $F_{000} = 6$ ), Atomfaktoren für das C-Atom  $F_C$  (aus unseren experimentellen Daten),  $F_H$  (theoretisch nach Hartree),  $F_P$  (theoretisch nach Pauling) bei 20° C

Strahlung	$hkl$	$1/d$	$J \cdot 10^4$	$F$	$F_C$	$F_H$	$F_P$
Mo $K\alpha$	1 1 1	,487	17,7	2,333	3,300	2,56	3,04
	0 2 2	,795	8,11	1,805	1,805	1,87	1,84
	3 1 1	,932	2,99	1,060	1,498	1,71	1,67
	2 2 2	,973	,126	,223 <sup>1)</sup>	—	—	—
	4 0 0	1,124	3,83	1,381	1,381	1,57	1,54
	1 3 3	1,225	1,74	,972	1,375	1,50	1,50
	4 2 2	1,376	2,01	1,166	1,166	1,39	1,44
	3 3 3	1,460	1,01	,835	1,181	} 1,32	1,40
	5 1 1	1,460	1,05	,850	1,202		
	0 4 4	1,589	1,59	1,120	1,120	1,22	1,34
	5 3 3	1,842	,555	,715	1,011	1,01	1,18
	6 2 2	1,863	,012 <sup>1)</sup>	,105 <sup>1)</sup>	—	—	—
	4 4 4	1,946	,835	,891	,891	,93	1,11
	1 5 5	2,006	,435	,640 <sub>8</sub>	,906	} ,89	1,07
	7 1 1	2,006	,436	,637	,900		
	3 5 5	2,140	,349	,558	,789	,81	,99
	8 0 0	2,247	,720	,776	,776	,77	,93
	7 3 3	2,300	,347	,525	,742	}	,90
	8 2 2	2,383	,688	,698	,698		,85
	0 6 6	2,383	,724	,716	,716		
	5 5 5	2,433	,334	,470	,664		,82
	9 1 1	2,560	,407	,459	,649		,76
	4 6 6	2,635	,881	,594	,594		,72
Mo $K\beta$	8 4 4	2,752	833 $a$ <sup>2)</sup>	,533	,533	}	,66
	9 3 3	2,795	528 $a$	,406	,574		,64
	1 7 7	2,795	516 $a$	,401	,567		
	7 5 5	2,795	526 $a$	,406	,574		
	3 7 7	2,905	538 $a$	,364	,515		,60
Pd $K\alpha$	5 7 7	3,115	418 $b$ <sup>2)</sup>	,217	,307		
	11 1 1	3,115	637 $b$	,290	,410		
	0 8 8	3,179	714 $b$	,259	,359		
	9 5 5	3,215	440 $b$	,240	,339		
	8 6 6	3,276	741 $b$	,299	,299		
	11 3 3	3,312	252 $b$	,147	,208		

1) Gemessene Intensitäten und daraus berechnete  $F$ -Werte der „verbotenen Reflexe“ (222) und (622). In der weiteren Rechnung wurden sie wegen der Gefahr der Umweganregung nicht benützt, sondern für 222 wurde der Wert nach Renniger,  $F = 0,138$  genommen, während 622 ganz fortgelassen wurde.

2) Die Intensitätsmessungen für Mo  $K\beta$  und Pd  $K\alpha$  wurden relativ gemessen, bezogen auf  $J_{\text{Mo } \beta}(822) = 1000 a$  und  $J_{\text{Pd } \alpha}(466) = 1000 b$ .

durchweg um kleine Änderungen der Absorption handelte, haben wir auf eine Berechnung der mittleren Absorption als Funktion von  $\mu_{\text{eff}}$  verzichtet und die Extinktion nur durch einen Faktor  $e^{-\vartheta Q^2}$  aus der mittleren Strahllänge  $\bar{s}$  berücksichtigt. An Stelle des exakten Wertes  $e^{-(\mu + \vartheta Q)^2}$  haben wir somit die Näherung  $e^{-\mu^2} \cdot e^{-\vartheta Q^2}$  verwendet.

2. Wegen der geringen Temperaturbewegung des Diamanten nehmen die Intensitäten bei großen  $\vartheta$ -Werten ungewöhnlich langsam ab. Wir mußten daher möglichst kurzwellige Röntgenstrahlen

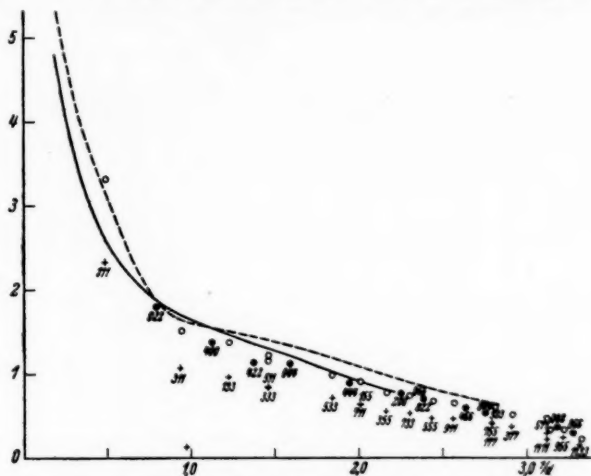


Abb. 7. Gemessene Strukturfaktoren von Diamant (Kreuze) und daraus berechnete Atomfaktoren (Kreise), verglichen mit den  $F$ -Kurven nach Hartree (ausgezogen) und Pauling (gestrichelt)

(Pd K-Strahlung) benutzen, um den Bereich der meßbaren Intensitäten auszunutzen.

3. Weitere Schwierigkeiten bereiten die sogenannten „verbotenen Reflexe“ mit geraden Indizes  $h, k, l$  und einer Summe  $h + k + l = 4n + 2$ . Derartige Reflexe sollten nicht auftreten, wenn alle C-Atome zentrosymmetrisch wären. Ihr Auftreten ist daher ein Anzeichen für Unsymmetrie in der Ladungsverteilung der Atome. Doch ist die Aufgabe, aus ihren Intensitäten die Form dieser Ladungsverteilung zu bestimmen, nicht eindeutig lösbar, da die Gitterstruktur keinen Anhaltspunkt für die Vorzeichen der betreffenden Fourierglieder liefert. Zu dieser Unsicherheit kommt weiterhin noch die von M. Renninger entdeckte Möglichkeit der „Umweganregung“, die sich bei den von uns benutzten kurzen



Röntgenwellen nicht ausschließen läßt. Wir haben uns daher entschlossen, für die Reflexe (222) und (622), nicht unsere eigenen Meßwerte zu benutzen, sondern für (222) den von M. Renninger mit  $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung bestimmten, von Umweganregung freien Wert einzusetzen und (622) überhaupt fortzulassen, da dadurch wahrscheinlich ein geringerer Fehler entsteht als durch Einsetzen unseres Wertes, der durch Umweganregung vervielfacht sein könnte.

Tabelle 5<sup>1)</sup>Elektronendichten in der Projektion der Diamantgitter nach [011] für  $T=5000^\circ$ 

C													
B2,26	2,70	3,73	6,46	11,23	16,21	18,56	16,82	12,15	7,86	5,46	4,89	4,90	A
2,23	2,65	3,64	6,18	10,49	15,26	17,46	15,77	11,59	7,54	5,36	4,82	4,83	
2,17	2,50	3,47	5,45	8,88	12,77	14,59	13,26	9,91	6,72	5,02	4,70	4,69	
2,08	2,48	3,11	4,50	6,97	9,62	10,91	10,05	7,80	5,69	4,59	4,32	4,31	
2,01	2,37	2,83	3,69	5,15	6,75	7,57	7,11	5,88	4,73	4,15	3,97	3,95	
1,93	2,26	2,63	3,13	3,91	4,72	5,18	5,01	4,49	4,02	3,75	3,61	3,56	
1,87	2,15	2,47	2,80	3,04	3,16	3,82	3,80	3,66	3,52	3,39	3,25	3,16	
1,83	2,04	2,32	2,65	2,83	3,04	3,16	3,17	3,15	3,11	3,02	2,90	2,83	
1,80	1,96	2,16	2,39	2,57	2,76	2,79	2,79	2,75	2,70	2,64	2,57	2,54	
1,81	1,90	2,02	2,18	2,32	2,43	2,47	2,44	2,37	2,31	2,27	2,27	2,30	
1,82	1,85	1,92	2,01	2,10	2,16	2,18	2,13	2,04	1,97	1,95	1,99	2,01	
1,83	1,85	1,87	1,90	1,94	1,96	1,95	1,89	1,79	1,72	1,70	1,71	1,73	
D 1,84	1,83	1,83	1,83	1,83	1,84	1,80	1,73	1,62	1,54	1,48	1,44	1,43	
1,83	1,81	1,77	1,75	1,74	1,73	1,68	1,60	1,49	1,38	1,26	1,18	1,15	
1,81	1,72	1,63	1,53	1,47	1,42	1,37	1,26	1,13	1,00	,89	,79	,69	
1,80	1,70	1,59	1,45	1,34	1,22	1,20	1,09	,96	,85	,76	,68	,66	
1,83	1,73	1,56	1,43	1,25	1,14	1,05	,95	,82	,73	,67	,62	,61	
1,87	1,67	1,54	1,38	1,20	1,05	,94	,85	,74	,66	,62	,58	,58	
1,93	1,67	1,51	1,34	1,14	,96	,84	,74	,66	,60	,57	,53	,52	
2,01	1,70	1,48	1,28	1,08	,87	,73	,62	,56	,54	,52	,49	,47	
2,08	1,74	1,45	1,24	1,01	,79	,63	,51	,47	,47	,48	,46	,44	
2,17	1,78	1,39	1,19	,97	,73	,53	,42	,40	,43	,45	,44	,43	
2,23	1,81	1,47	1,20	,95	,71	,50	,38	,36	,41	,45	,44	,43	
E 2,26	1,85	1,47	1,21	,96	,69	,49	,36	,36	,40	,45	,45	,44	F

Sonstige „verbotene“ Reflexe wie (200), (600), (422) konnten wir nicht auffinden. Das Vorzeichen von (222) ist bei der Berechnung der hier wiedergegebenen Ergebnisse so gewählt, daß der Beitrag am Ort der „Bindungselektronen“, ( $\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$ ), positiv wird, wie es am sinnvollsten erscheint. (Das umgekehrte Vorzeichen wurde auch versucht. Es führt nur zu geringfügigen Änderungen der Ladungsdichte. Insbesondere bleibt bei dieser Rechnung die relative Höhe des Sattels ( $\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$ ), über dem Orte niedrigster Flächendichte unverändert.)

Unsere gemessenen Intensitäten, die daraus bestimmten  $F$ -Werte für den Diamantkristall (bezogen auf  $F_{000} = 6$ ) und die daraus durch Division mit dem Strukturfaktor gewonnenen Werte  $F_C$  für das freie

1) Die Buchstaben A B C D E F der Tab. 5 finden sich in Abb. 8a wieder. Das dort gekennzeichnete Gebiet fällt mit dem in Tab. 5 dargestellten nach Spiegelung an der Richtung A—F und Drehung um  $90^\circ$  zusammen.

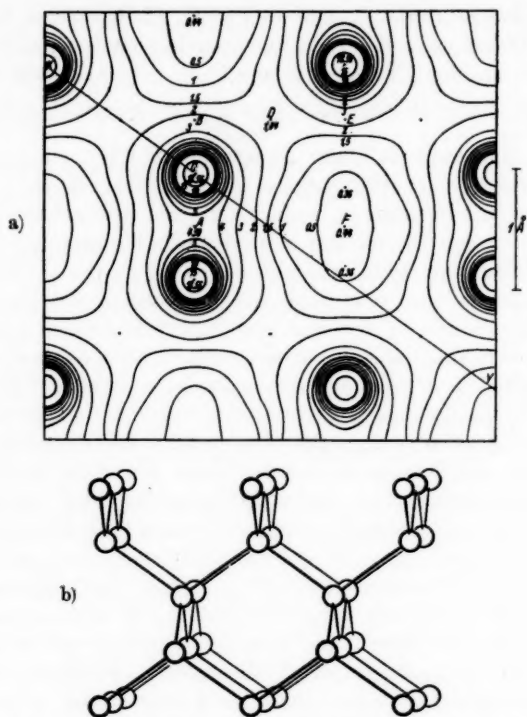


Abb. 8. a) Ladungsverteilung im Diamantgitter, projiziert nach  $[110]$ , bei  $T = 5000^\circ$ );

b) Diamantgitter in Parallelprojektion nahe  $[110]$

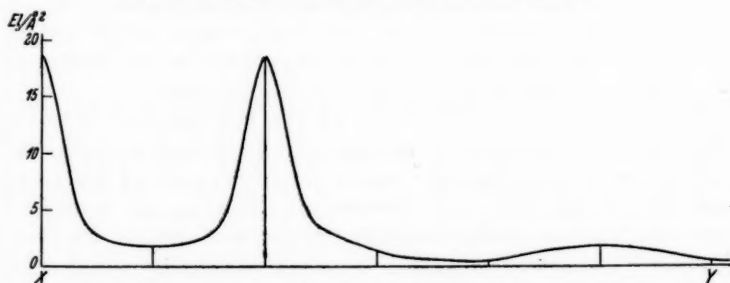


Abb. 9. Schnitt durch die Ladungsverteilung der Abb. 8a längs der Linie X-Y

1) Die Abbildung in unserer vorläufigen Mitteilung, Naturw. 26. S. 29. 1938 entspricht einer Rechnung bei  $T = 6500^\circ$ .

C-Atom sind in Tab. 4 (S. 430) angegeben, die  $F_C$ -Werte, verglichen mit den Daten nach Hartree und Pauling (Werte aus den Internationalen Tabellen, Temperaturkorrektur mit  $\theta = 2340$ ,  $T = 298$ ,  $\frac{\theta}{T} = 8$  berechnet) sind außerdem in Abb. 7 (S. 431) dargestellt.

Wie man sieht, fällt der Atomfaktor ( $F_C$ ) mit steigendem Ablenkungswinkel nur sehr langsam ab. In dem Bereich, der mit Mo K-Strahlung meßbar ist, sinkt  $F$  erst auf den zehnten Teil (bei Steinsalz auf den fünfzigsten) und selbst die höchsten mit Pd-Strahlung erreichten Interferenzen ergeben noch ein  $F_C$  von  $\frac{1}{20}$  bis  $\frac{1}{30} F_{000}$ . Dem entspricht eine sehr schlechte Konvergenz der Fourierreihe. Die Analyse wurde daher auch hier mit zusätzlichem Temperaturfaktor  $e^{-\beta \Sigma h^2}$  ausgeführt. Die Konstante wurde so bestimmt, daß die Amplituden der ersten vernachlässigten Wellen ( $\Sigma h^2 \sim 140$ ) von der Größenordnung der Abrundungsfehler der einzelnen Glieder werden, d. h.  $\beta = 0,02$  oder  $0,015$ . Wegen der hohen charakteristischen Temperatur der Diamanten bedeutet diese Korrektur freilich schon eine Temperatursteigerung auf  $6500^\circ$  bzw.  $5000^\circ$  K. Die Rechnung bei  $6500^\circ$  zeigt innerhalb unserer Meß- und Rechengenauigkeit keinen Abbruchseffekt mehr, die bei  $5000^\circ$  noch geringe Reste, die sich aber in der Höhenliniendarstellung (Abb. 8) kaum mehr bemerkbar machen. Die S. 432/433 mitgeteilte Tab. 5 und Abb. 8 entsprechen der Rechnung bei  $5000^\circ$ . Im Gegensatz zum Ionengitter des Steinsalzes gehen die Ladungen der Nachbaratome über einen Sattelpunkt von beträchtlicher Höhe ineinander über, während sie im Ionengitter rasch in ein sehr niedriges Grundniveau abfallen und fast völlig voneinander getrennt liegen. Auch die Höhe des Grundniveaus ist in beiden Gittern merklich verschieden. Die Zahlen in Tab. 2 und 5 bedeuten Flächendichten von Elektronen. Um vergleichbare räumliche Dichten zu erhalten, sind diese Zahlen noch zu dividieren durch die Dicke der projizierten Schicht, d. h. für das Steinsalz durch  $\frac{5,628}{\sqrt{2}} = 3,978 \text{ \AA}$ , für den Diamanten durch  $\frac{3,560}{\sqrt{2}} = 2,567$ , womit sich eine Minimaldichte von  $0,060$  Elektronen/ $\text{\AA}^3$  im Steinsalz und von  $0,149$  im Diamanten ergibt. Dabei ist noch zu beachten, daß diese Zahlen nur obere Grenzen darstellen, da sie berechnet sind für konstante Elektronendichte längs der Normalen zur Projektionsebene. Diese Annahme ist im Diamantgitter wegen der großen Entfernung des niedrigsten Punktes von den Atomrümpfen und wegen der geringen Schwankungen der Flächendichte in der Nähe des Minimums einigermaßen berechtigt, im Steinsalzgitter, wo diese Verhältnisse nicht so günstig liegen, ist dagegen zu erwarten,

daß das tatsächliche Dichteminimum noch erheblich unterhalb des Wertes 0,06 liegt, der aus der Projektion gewonnen wird<sup>1)</sup>.

Es ist gelegentlich darauf hingewiesen worden, daß bei homöopolarer Bindung gegebenenfalls die Anhäufung der Bindungselektronen zwischen den Atomen zu einem deutlichen, lokalen Maximum der Elektronendichte führen könnte. Unsere Meßergebnisse sind umgerechnet worden auf eine Temperatur von 5000°. Berücksichtigt man jedoch, daß bei dieser Temperatur die mittlere Schwingungsamplitude  $a_z$  nur 0,1 Å beträgt, so ist aus unseren Ergebnissen zu folgern, daß ein einigermaßen ausgeprägtes Maximum zwischen den Atomen nicht vorhanden ist.

### 3. Hexamethylentetramin

Das Hexamethylentetramin wurde untersucht in der Hoffnung, hier ein Beispiel für abgeschlossene Moleküle zu bekommen, die durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten werden. Von vornherein war es nicht klar, ob die Fouriermethode zum Erfolg führen würde, da das Gitter kein Symmetriezentrum hat, wie Diamant oder Steinsalz. Man kann infolgedessen nicht eine beliebige, günstige Projektionsrichtung aussuchen, da im allgemeinen die Phasen der Einzelwellen nicht bekannt sind, sondern ist gezwungen, parallel zu einer zweizähligen Achse, d. h. nach der Würfelkante, zu projizieren. Dabei wird aber kein Atomabstand innerhalb der Moleküle in voller Länge dargestellt, so daß man für die Natur der C-N-Bindung keine Aufschlüsse erwarten kann.

Von Hexamethylentetramin liegt bereits eine Fourieranalyse vor von R. W. G. Wyckoff und R. B. Corey<sup>2)</sup>, deren Hauptzweck es war, die Atomformfaktoren für C und N in verschiedenen Verbindungen zu vergleichen. Wyckoff und Corey gehen aus von Intensitätsmessungen mit Cu K  $\alpha$ -Strahlung und verwenden die Fouriermethode nur zur genauen Festlegung der Schwerpunkte von C und N im Gitter. Sie berechnen die Ladungsdichten lediglich in unmittelbarer Nähe der Maxima. Wir haben die Intensitäten aus ihrer Arbeit zu einer vorläufigen Analyse benutzt, um die Brauchbarkeit der Projektionsrichtung für unsere Zwecke zu prüfen. Natürlich ergaben sich bei dieser Rechnung starke Abbruchsschwankungen, da man mit Kupferstrahlung nicht bis zu Reflexen mit genügend niedrigen Intensitäten gelangt. Trotzdem führte die

1) Eine seither durchgeführte dreidimensionale Analyse ergab an Stelle der hier berechneten mittleren Dichteminima die wahren Minima 0,006 Elektr.Å<sup>-3</sup> für NaCl in ( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ) und 0,050 für Diamant in ( $\frac{1}{2} 0 0$ ).

2) R. W. G. Wyckoff u. R. B. Corey, Ztschr. Krist. 89. S. 462. 1934.

Rechnung zu einem plausiblen Grundniveau, das um die Dichte 0 schwankte, und zeigte außer den Ladungen der C- und N-Atome noch Unregelmäßigkeiten, die für Abbrucheffekte zu groß schienen, und die sich ihrer Lage nach möglicherweise als H-Atome deuten ließen.

Unsere eigenen Messungen wurden an einer Platte nach (110) ausgeführt. Im allgemeinen wurden diejenigen Ebenen der Zone (001) untersucht, deren Normalen mit der Plattennormale Winkel zwischen  $45^\circ$  und  $90^\circ$  bildeten. Auf diese Weise wurden Strahlenwege mit nahezu streifendem Ein- oder Austritt vermieden und die Fehlergrenzen bei der Bestimmung des ausgeleuchteten Volumens und des Absorptionsweges klein gehalten.

Besonders groß waren die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Extinktion. Der ursprünglich vorliegende Kristall kam offenbar dem Idealzustand sehr nahe. Zur Bestimmung der Extinktion wurden Pulvermessungen von (110) und (200) gemacht und mit dem an dem gleichen Pulver bestimmten Absorptionskoeffizienten  $\mu = 1,07$  ausgewertet, ferner wurde das Verhältnis der Reflexe (200) (Netzebene  $45^\circ$  gegen die Plattenebene geneigt) und (002) (Netzebene senkrecht zur Plattenebene) gemessen und daraus der effektive Absorptionskoeffizient für diesen Reflex bestimmt. Leider ergaben diese Messungen keine übereinstimmenden Extinktionskonstanten. Die Pulvermessungen führten zu Strukturamplituden  $F(110) = 52,78$ ;  $F(200) = 20,35$ . Der Vergleich von Kristall- und Pulverreflexen führte für (110) zu  $g = 2073$ , für (200) zu  $g = 6990$ , für (002) zu  $g = 8006$ ; das Verhältnis der Kristallreflexe (200):(002) ergab  $g = 3960$  und  $F = 16,42$ , wobei aber zu beachten ist, daß es sich hier um einen Differenzeffekt handelt, bei dem kleine experimentelle Fehler zu sehr hohen prozentualen Fehlern im Ergebnis führen. Der große Unterschied in den  $g$ -Bestimmungen läßt sich nur so erklären, daß der Kristall noch zu vollkommen war, um die Berücksichtigung der Extinktion nach der gewöhnlichen Formel

$$\mu_{\text{eff.}} = \mu + gQ$$

zu erlauben. Vielmehr waren offensichtlich für die stärkeren Reflexe noch quadratische und höhere Glieder erforderlich:

$$\mu_{\text{eff.}} = \mu + g_1 Q - g_2 Q^2 + g_3 Q^3 - \dots + \dots$$

Ein solcher Ansatz macht es qualitativ verständlich, daß gerade der stärkste Reflex, (110) die niedrigste Extinktion zeigt, ferner auch, daß (200) und (002) auf verschiedene Extinktionswerte führen, da ja nur  $g_1$  allein von der Mosaikstruktur des Kristalls abhängt, alle weiteren Konstanten außerdem von dem Strahlengang.

Zur Verminderung der Extinktion wurde die Mosaikstruktur des Kristalls durch Abschrecken in flüssiger Luft verstärkt. Nach dieser Behandlung war der vorher klare Kristall milchig trübe geworden und lieferte merklich höhere Intensitäten. Trotzdem gab der Vergleich der neuen (110)- und (200)-Intensitäten mit den Pulverwerten noch keine einheitliche Konstante  $g$ , sondern (110) gab  $g = 1374$ , (200):  $g = 4360$ . Wir haben angenommen, daß in diesem letzten Wert keine merklichen quadratischen Glieder in  $Q$  mehr enthalten sind und haben mit ihm gerechnet, für (110) aber den Pulverwert  $F = 52,78$

Tabelle 6

Intensitäten und Strukturamplituden von Hexamethylentetramin, bezogen auf  $F_{000} = 152$  (Elektronen im Molekül), verglichen mit den  $F$ -Werten nach Wyckoff,  $F_W$ .

$hkl$	$J \cdot 10^6$	$F^1)$	$F_W$	$F_W \cdot e^{-0,0125 \cdot \Sigma A^2}$
110	238	(+52,78)	+52,6	51,3
200	60,1	(+20,35)	+17,6	16,7
220	20,0	-14,52	-16,6	15,0
310	1,11	- 3,19	- 5,3	4,7
400	0	0	0	0
330	7,2	+10,58	+14,6	11,6
420	2,41	+ 5,84	+ 8,9	6,9
510	0,111	$\mp$ 1,20	0	0
440	19,2	+21,05	+23,1	15,4
530	4,82	+ 9,16	+13,0	8,5
600	0	0	0	0
620	0,538	$\mp$ 3,10	- 4,9	3,0
550	1,82	+ 7,04	+10,4	5,6
710	0,474	+ 2,76	+ 3,7	2,0
640	0,173	+ 2,08	+ 2,4	1,3
730	0,231	- 2,31	- 3,5	1,7
800	4,15	+ 7,58		
820	0,272	+ 2,39		
660	0,332	- 3,35		
750	0,108	$\mp$ 1,84		
840	0	0		
910	0,706	+ 3,57		
930	0	0		
770	0	0		
1000	0	0		
860	0	0		
1020	0,081	$\mp$ 1,34		
950	0	0		
1040	0	0		
1110	0,064	$\mp$ 1,06		
880	0,110	+ 2,28		

1) Die eingeklammerten Werte für (110) und (200) stammen aus Pulvermessungen. Der Wert für (200) wurde zur Berechnung der Extinktionskonstanten benutzt, die in die Berechnung der weiteren  $F$ -Werte eingeht. — Doppelte Vorzeichen bei einem  $F$ -Wert bedeuten, daß die Rechnung mit beiden Vorzeichen versucht wurde. Das endgültig benutzte Zeichen ist das obere.





F-Werte, die Wyckoff a. a. O. gefunden hat. Im ganzen liegen unsere Werte merklich unter denjenigen von Wyckoff, besonders bei den Reflexen mit hohen Indizes. Das ist leicht als ein Temperatureffekt zu ver-

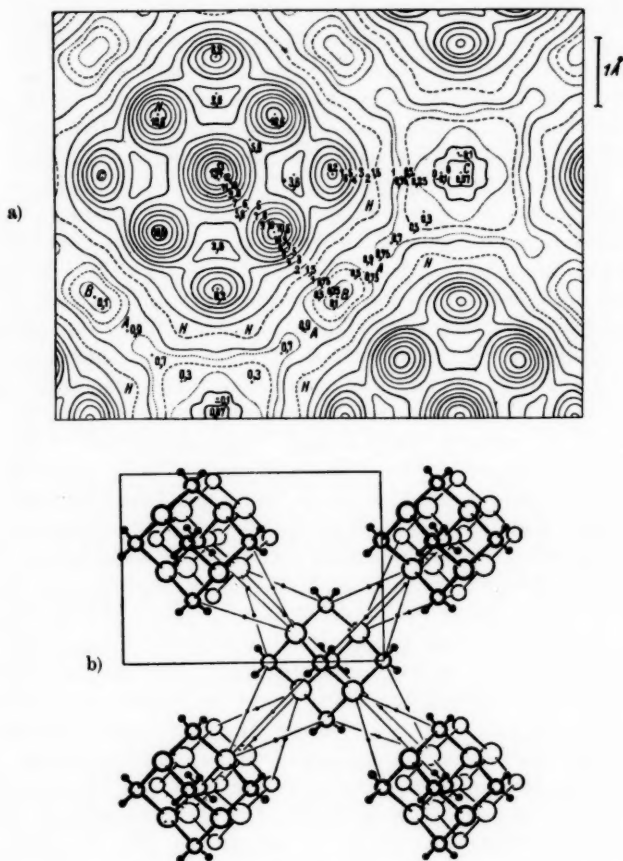


Abb. 10. a) Ladungsverteilung im Gitter von Hexamethylentetramin, projiziert nach  $[100]$ ;

b) Hexamethylentetramin in Parallelprojektion nahe  $[100]$

stehen, der entweder ausdrückt, daß Wyckoff bei tieferer Temperatur gemessen hat als wir (in seiner Publikation sind keine Angaben über Temperatur gemacht) oder, daß beim Abschrecken in flüssiger Luft

außer dem Aufbrechen in kleine Mosaikblöckchen auch noch innere Störungen der Kriställchen aufgetreten sind, die sich im Röntgenbild wie ein Temperaturfaktor äußern. Zum Vergleich sind in Tab. 6 die Wyckoffschen Werte mit einem Faktor  $e^{-0,0125 \Sigma d^2}$  multipliziert. Aus der gesetzmäßigen Beziehung zwischen unseren und Wyckoffs Messungen fallen nur die stärksten Reflexe (200) und (440) heraus, die in unserer Rechnung wesentlich stärker angesetzt sind als man sie nach dem Vergleich mit Wyckoffs Daten erwarten sollte. Für diese Abweichungen, die auf der Pulvermessung an (200) und der daraus bestimmten Extinktionskonstanten beruhen ( $F_{200}$  wird am Pulver von uns zu 20,35, von Wyckoff zu 18,3 bestimmt), haben wir keine Erklärung. Wir haben versucht, unsere Pulvermessung an (200) als fehlerhaft anzusehen und die Extinktion allein aus dem Pulverwert von (110) zu bestimmen. Dabei ergeben sich  $F$ -Werte in etwas besserer Übereinstimmung mit denen von Wyckoff, nämlich 17,22 für (200) und 20,25 für (440). Doch ergibt dann die Fourieranalyse in der Mitte der Würfelkante (bei  $C$ ) eine ausgedehnte und tiefe Nullpunktsunterschreitung, die auch durch keine Annahme über etwaige noch fehlende Reflexe höherer Ordnungen aufgefüllt werden kann. Wir betrachten daher unsere Pulvermessung an (200) als richtig und nehmen sie zur Grundlage der weiteren Rechnungen.

Das Ergebnis der Analyse ist in Tab. 7 und Abb. 10 (S. 438/439) dargestellt. Man erkennt deutlich das abgeschlossene Molekül  $C_6N_4$ . Im Mittelpunkt ( $O$ ) projizieren sich zwei C-Atome aufeinander. Die übrigen 4 C-Atome werden in die Ecken eines Quadrates um diesen Mittelpunkt projiziert, die N-Atome ziemlich genau auf die Seitenmitten dieses Quadrates. Es mag auffallen, daß die Ladungsdichte im Mittelpunkt so weit hinter der doppelten Dichte der äußeren C-Atome zurückbleibt. Eine Erklärung dafür bietet die elliptische Verzerrung der äußeren Atome: Offenbar ist die Amplitude der C-Atome bei den Rotationsschwingungen des Moleküls weit größer als bei den Oszillationen der Moleküle gegeneinander oder den Deformationsschwingungen des einzelnen Moleküls. Die C-Atome nehmen daher im zeitlichen Mittel den Raum eines flachen Rotationsellipsoids ein, das bei den zentralen Atomen nach dem kurzen, bei den äußeren nach einem langen Druckmesser projiziert wird, wobei sich natürlich für die zentralen Atome die geringere Flächen-dichte ergibt.

Im Gegensatz zum Steinsalz und Diamant ist hier kein rechnerischer Temperaturfaktor zur Erzwingung schnellerer Konvergenz nötig. Die Intensitäten klingen mit wachsendem Beugungswinkel hinreichend schnell ab. In der Tat zeigt sich in unserer Projektion

ein ausgedehntes Gebiet [bei  $C^1$ ], wo die Elektronendichte praktisch Null ist. Die leichte Wellung, die in dieser Gegend bleibt, entspricht in der Form ihrer Nulllinien gerade den ersten nicht mehr meßbaren Wellen (950, 1060 oder 1130 würden derartige Wellungen ergeben), und ihre Amplitude ist so gering, daß es verständlich ist, daß die betreffenden Interferenzen nicht mehr gefunden wurden. Die schwächsten Strukturamplituden in unserer Rechnung, (150), (2100), (1110) sind etwa doppelt so groß wie die hier zu erwartende. Ein zweites Mal wird das Nullniveau im Punkte  $B$  erreicht. Dieses

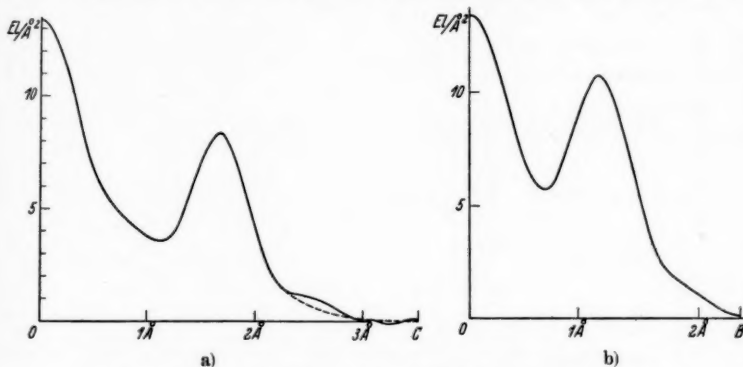


Abb. 11. Schnitte durch die Ladungsverteilung der Abb. 10a:

- a) längs der Linie  $O-C$  („Normalabfall“ des  $C$ -Atoms),
- b) längs der Linie  $O-B$  („Normalabfall“ des  $N$ -Atoms)

gute Grundniveau macht es sehr unwahrscheinlich, daß die sonstigen Eigentümlichkeiten der Projektion durch Meßfehler, falsche Vorzeichenwahl oder Abbrucheffekte vorgetäuscht sind. Als solche Eigentümlichkeiten sind insbesondere zu nennen die Ausbuchtung der Höhenlinien bei  $H$  und die Ladungsbrücke zwischen benachbarten Molekülen bei  $A$ . Die Unregelmäßigkeit bei  $H$  wird man am natürlichsten als  $H$ -Atom deuten. Die Brücke bei  $A$  sieht aus wie eine Art Bindung zwischen Nachbarmolekülen, vielleicht eine Alternativlage des  $H$ -Atoms nach Art einer Wasserstoffbindung oder eine schwache Elektronenbindung. Allerdings ist für beide Annahmen der Abstand zwischen den Molekülen auffallend groß. Es soll noch erwähnt werden, daß die Brücke  $A$  bei keinem unserer 9 weiteren

1) Versehentlich kommt in Abb. 10a und 12 der Buchstabe  $C$  zweimal vor: 1. Als Bezeichnung eines äußeren  $C$ -Atoms (in 10a ganz links, nahe am Rande) und 2. zur Kennzeichnung des erwähnten Nullgebietes. Im Text und in Tab. 7 und 8 ist mit  $C$  immer das Nullgebiet gemeint.



nutzen zu einer Parameterbestimmung der H-Kerne und zu einer Abschätzung der gesamten Elektronenmenge, die sich in der Umgebung dieser Punkte befindet. Bei einer Begrenzung der Bereiche der einzelnen Gipfel durch die gestrichelten und strichpunktiierten geraden Linien in Abb. 9 erhält man pro H-Atom 0,45, d. h. etwa  $\frac{1}{2}$  Elektron, pro Brücke 0,38, also etwa  $\frac{1}{3}$  Elektron.

Die räumliche Deutung der hier gefundenen Ladungsprojektionen wird für die H-Atome dadurch erleichtert, daß man ihre Gesamtzahl im Molekül kennt. Infolgedessen kommt hier nur die Lage ( $g$ ) ( $x$   $z$  usw.)

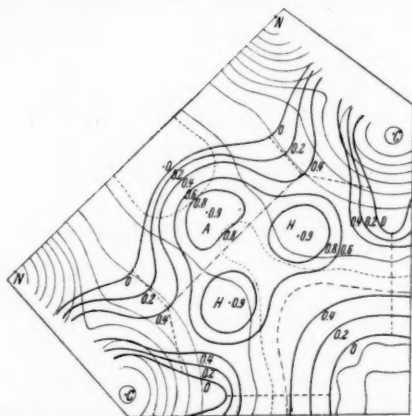


Abb. 12. Hexamethylentetramin, Differenz der gefundenen und der „normalen“ Ladungsdichte, in doppelten Maßstab der Abb. 10. (Höhenlinien der Differenz stark, Höhenlinien der Gesamtladung schwach; an Hand der letzteren läßt sich die Figur relativ zur Abb. 10 orientieren)

in Frage, und man kann die Parameter ohne weiteres aus der Projektion ablesen:  $x_H = 0,095 \pm 0,01$ ;  $z_H = 0,335 \pm 0,01$ . Das würde bedeuten, daß außer den 8 H-Atomen pro Molekül, die im Bild zu sehen sind, noch 4 weitere in den Verbindungslinien vom zentralen C-Atom zu den benachbarten N-Atomen vorhanden sein sollten. Es ist leicht verständlich, daß die H-Atome an diesen Stellen in der Projektion nicht zu erkennen sind. Der Abstand C-H ergibt sich mit diesen Parametern zu 1,175 Å.

Schwieriger ist die räumliche Lokalisierung der „Brücke“. Eine Hilfe bietet hier nur die Betrachtung, daß bei jeder Annahme über die vertikale Koordinate dieser Ladung die Raumgruppe  $I \bar{4} 3 m$  ( $T_d$ ) eine Anzahl von gleichwertigen Ladungen fordert. Jede Annahme, bei der diese zusätzlichen Ladungen in ein Gebiet niedriger beobachteter Dichte fallen würden, kann verworfen werden. Dann ist die Brücke

nicht als Projektion eines einzelnen, räumlichen Punktes zu deuten, sondern mindestens zwei getrennte Ladungen projizieren sich hierher, deren jede nur noch  $\frac{1}{6}$  Elektron beträgt. Infolgedessen braucht auch das Maximum in der Projektion nicht notwendig mit der Projektion des Maximums der Einzelladung zusammenzufallen. Als Hinweis auf eine plausible Lösung haben wir die Tatsache angesehen, daß die Brücke fast genau in der Mitte einer geradlinigen Verbindung von dem N-Atom eines Moleküls zum C-Atom des Nachbarmoleküls liegt. Nimmt man diese Beziehung auch für die räumliche Verteilung als gültig an, so würde die Brücke gebildet werden aus Ladungen in der Lage ( $g$ ), ( $xxz$  usw.), wo  $x$  und  $z$  aus dem Maximum der Projektion sich zu 0,18 und 0,32, aus den Lagen der C- und N-Atome zu 0,190 und 0,307 bestimmen lassen. Die weiteren Ladungen würden in den äußeren Abfall der N-Atome projiziert werden und daher der Beobachtung entgehen. In Abb. 10b sind diese Stellen durch Pünktchen auf den Verbindungslinien von Molekül zu Molekül angedeutet worden.

Unter dieser Annahme wäre das Molekül umgeben von 24 derartigen „Brückenladungen“ von  $\frac{1}{6}$  Elektron. Da nur die Hälfte dieser Ladungen dem betrachteten Molekül, die andere Hälfte seinen Nachbarn zuzurechnen ist, so ergibt sich insgesamt pro Molekül eine Bindungsladung von ungefähr 2 Elektronen. Es liegt nahe, diese Zahl mit den Nebervalenzkräften des Hexamethylentetramins zu vergleichen, die gerade zur Bindung eines Moleküls  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  usw. ausreichen. Nimmt man an, daß bei der Addition das addierte Molekül dissoziiert wird, so sind in der Tat gerade 2 Elektronen zur Bindung erforderlich.

Weit genauer als für die Brücke und die H-Atome sind die Parameter der C- und N-Atome zu bestimmen. Die genaue Lage des Maximums kann aus den Abb. 8a und b gewonnen werden, indem man einmal die drei höchsten Punkte in seiner Nähe durch eine Parabel zweiter Ordnung, ein zweites Mal die vier höchsten Punkte durch eine Parabel dritter Ordnung verbindet. Die Unterschiede bei beiden Rechnungen dürften etwa die Genauigkeitsgrenze der Bestimmung geben. Wir haben so für C in der Lage ( $e$ ), ( $x00$ , usw.) gefunden  $x_C = 0,235_3 \pm 4$ , für N in der Lage ( $c$ ), ( $xxx$  usw.)  $x_N = 0,120_4 \pm 8$ . Beide Werte stimmen ausgezeichnet mit der Bestimmung von Wyckoff (0,23 und 0,12) überein.

#### IV. Zusammenfassung

Unsere Untersuchungen haben also ergeben, daß es mit Hilfe der Fourieranalyse möglich ist, charakteristische Unterschiede in der Elektronenverteilung bei heteropolarer und homöopolarer Bindung zu

finden. Kennzeichnend für diesen Unterschied ist das Absinken der Elektronendichte auf praktisch Null zwischen den Ionen bei heteropolarer Bindung, während bei homöopolarer Bindung auf der Atomverbindungslinie überall beträchtlich von Null abweichende Elektronendichten gefunden werden. Wir werten diese Tatsache als Ausdruck für das Vorhandensein der Austauschelektronen, die die homöopolare Bindung bewirken. Beim Hexamethylenetetramin wurde zwischen den Molekülen nicht überall die der van der Waalschen Bindung entsprechende Elektronenverteilung gefunden. Es ergeben sich vielmehr lokalisierte Elektronenbrücken von Molekül zu Molekül, die man als eine schwache chemische Bindung (Restvalenz) deuten kann. Die chemischen Eigenschaften des Hexamethylenetetramins stehen damit im Einklang. Die Substanz schmilzt nicht, sie sublimiert nur unter Zersetzung und bildet eine außergewöhnlich große Zahl von Additionsverbindungen. Im kristallisierten Zustand ist sie als Additionsverbindung mit sich selbst zu betrachten. Die Lage der Wasserstoffatome beim Hexamethylenetetramin ist einwandfrei feststellbar.

Wir beabsichtigen, mit der Methode der Fourieranalyse noch weitere Fragen der chemischen Bindung zu studieren<sup>1)</sup>.

1) Vgl. z. B. Nat. Wissensch. 26. S. 479. 1938, Fourieranalyse des metallischen Magnesiums.

Ludwigshafen/Rhein.

(Eingegangen 8. November 1938)



**Bemerkungen**  
**zu einer Arbeit von G. Tohmfor und M. Volmer:**  
**Keimbildung unter dem Einfluß elektrischer Ladungen**

**Von T. Glosios**

(Mit 3 Abbildungen)

Im Septemberheft der Annalen erschien ein Aufsatz von G. Tohmfor und M. Volmer<sup>1)</sup> über Keimbildung an Ionen. Thomfor und Volmer berechnen mit Hilfe der von R. Becker und W. Döring angegebenen Methode die Zahl der sekundlich an Ionen gebildeten Tröpfchen. Sie finden, daß der berechnete Wert um mehrere Größenordnungen höher ist als der experimentelle Wert, den verschiedene Forscher und Verf. bestimmt haben. Sie folgern daraus, daß die bisherige Anschauung, die von J. J. Thomson eingeführt wurde, grundsätzlich abzuändern ist.

Zunächst wollen wir die Thomsonschen Überlegungen schildern:

Gegeben ist ein Ion mit einem Radius  $r_i$  und einer Ladung  $e$ , so wird seine elektrische Energie:  $e^2/2r_i$ . Ohne Ladung würde zur Bildung des Tröpfchens die Arbeit:  $\sigma \cdot O$  aufzuwenden sein. Von dieser Arbeit geht die elektrische Energieabnahme ab. Bezeichnet man die Dielektrizitätskonstante der Tröpfchenflüssigkeit mit  $\epsilon_1$ , so wird die elektrische Energieabnahme bei der Radiuszunahme von  $r_i$  auf  $r$ :

$$\Delta E = \frac{e^2}{2r_i} - \left[ \frac{e^2}{2r_i \cdot \epsilon_1} + \frac{e^2}{2r} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_1} \right) \right],$$

also ist die Arbeit:

$$(1) \quad A = \sigma \cdot O - \Delta E = \sigma \cdot O + \frac{e^2}{2r} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_1} \right) - \frac{e^2}{2r_i} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_1} \right).$$

Bedeutet:  $M$  das Molekulargewicht,  $N$  die Loschmidtsche Zahl,  $d$  die Dichte der Flüssigkeit,  $p_r$  Dampfdruck des Tröpfchens,  $p_\infty$  Dampfdruck der ebenen Flüssigkeitsoberfläche,  $n$  die Moleküllzahl eines Tröpfchens,  $T$  die Temperatur, so erhalten wir

$$(2) \quad k T \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{dA}{dn} = \frac{M}{d \cdot N} \cdot \left[ \frac{2\sigma}{r} - \frac{e^2}{8\pi r^4} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_1} \right) \right].$$

1) G. Tohmfor u. M. Volmer, Ann. d. Phys. [5] **33**, S. 109. 1938.

Für den Fall, daß die Dielektrizitätskonstante groß ist (z. B.  $\epsilon_{\text{Wasser}} = 80$ ) erhält man die bekannte Thomsonsche Gleichung

$$(3) \quad k T \ln \frac{p_r}{p_x} = \frac{M}{d \cdot N} \left[ \frac{2 \sigma}{r} - \frac{e^2}{8 \pi r^4} \right].$$

Aus den Gl. (2) und (3) folgern Tohmfor und Volmer, daß die Dielektrizitätskonstante des Tröpfchens z. B. des Wassertöpfchens nicht die an größeren Flüssigkeitsmengen gemessene  $\epsilon = 80$ , sondern



Abb. 1

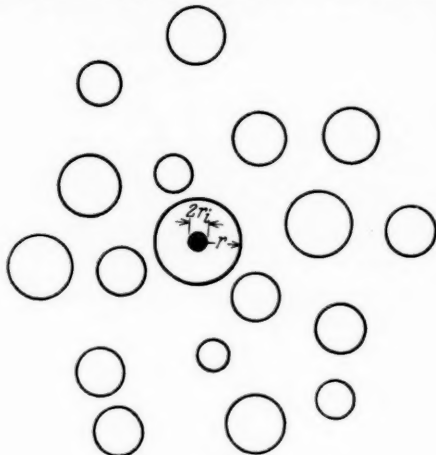


Abb. 2

bedeutend kleiner ist. Sie erhalten aus ihren theoretischen Überlegungen mit Hilfe der bisher veröffentlichten wahrscheinlichsten experimentellen Ergebnisse eine Dielektrizitätskonstante:  $\epsilon_1 = 1,85$ .

Bei aufmerksamer Kontrolle der Gl. (2) sieht man, daß darin zwar die Dielektrizitätskonstante des Tröpfchens berücksichtigt ist, aber diejenige des Raumes unberücksichtigt bleibt. Wird bei dem Tröpfchenradius  $r$  die mittlere Raumdielektrizitätskonstante mit  $\epsilon_2$  bezeichnet, so erhalten wir (Abb. 1):

$$(4) \quad k T \ln \frac{p_r}{p_x} = \frac{M}{d \cdot N} \cdot \left[ \frac{2 \sigma}{r} - \frac{e^2}{8 \pi r^4} \left( \frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) \right].$$

Setzen wir im Falle des Wassertöpfchens  $\epsilon_1 = 80$  ein, so ergibt sich Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, wenn  $\epsilon_2 = 2,12$  ist.

Durch einfache Überlegung kann man zeigen, daß  $\epsilon_2$  die eben erwähnte Größe erreichen kann. Bei der adiabatischen Expansion entstehen Wassermolekülgruppen verschiedener Größe. Bei den üblichen Expansionen können die Wassermolekülgruppen, die nicht

an Ionen angelagert sind, die Sichtbarkeitsgrenze nicht erreichen; sie sind instabil und zerfallen wieder. Nach Ansicht des Verf. entstehen diese instabilen Wassermolekülgruppen hauptsächlich in der Nähe der Ionen (vgl. Abb. 2). Um dieses Bild zu schematisieren, können wir den Raum mit den verschiedenen Molekülgruppen durch eine Kugelschale mit homogener Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0$  ersetzen

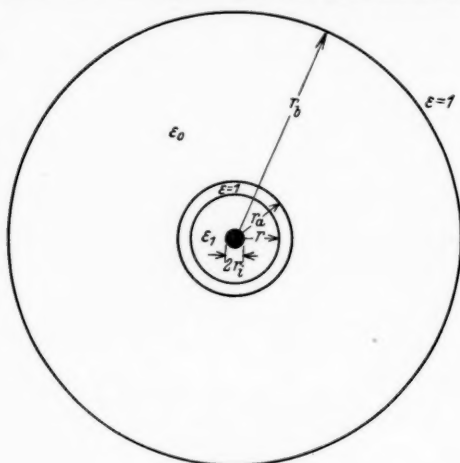


Abb. 3

(Abb. 3). Wird die Kapazität des Kugelschalen-Kondensators mit  $C$  bezeichnet, so erhalten wir für Abb. 3

$$\frac{1}{C_3} = \frac{1}{\epsilon_1} \left( \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r} \right) + \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_a} \right) + \frac{1}{\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) + \frac{1}{r_b},$$

für Abb. 1

$$\frac{1}{C_1} = \frac{1}{\epsilon_1} \left( \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r} \right) + \frac{1}{\epsilon_2} \cdot \frac{1}{r};$$

für  $C_1 = C_3$  wird

$$\frac{1}{\epsilon_2} = 1 - \frac{r}{r_a} + \frac{r}{r_b} + \frac{1}{\epsilon_0} \left( \frac{r}{r_a} - \frac{r}{r_b} \right);$$

für  $r_a = 1,5 r$ ,  $r_b = 10 r$ ,  $\epsilon_0 = 20$  erhalten wir  $\epsilon_2 = 2,3$ .

Man sieht also, daß die ursprüngliche Theorie mit einer gewissen Verfeinerung mit den Versuchsergebnissen in Einklang gebracht werden kann, ohne daß man gezwungen wird, eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit in Tröpfchenform vorzusetzen.

Budapest (Ungarn), VI. Benczur u. 3, den 10. Oktober 1938.

(Eingegangen 13. Oktober 1938)

# **Über den Einfluß der Absorption auf den Brechungseffekt der Elektronenstrahlen<sup>1)</sup>**

**I. Teil. Messungen des inneren Potentials  
an den polaren Tetraederflächen der Zinkblende**

**Von P. A. Thiessen und K. Molière**

(Mit 4 Abbildungen)

## **A. Einleitung und Problemstellung**

Die Erscheinungen der Elektronenbeugung zeigen im Vergleich mit den Röntgeninterferenzerscheinungen charakteristische Unterschiede, die in der starken elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kristallgitter und in der viel stärkeren unelastischen Streuung begründet sind. Wegen der hierdurch entstehenden rechnerischen Schwierigkeiten sind gewisse „anomale“ Effekte der Elektronenbeugung in ihren Grundlagen und in ihrer Deutung unzureichend bekannt. Man neigt aber zu der Ansicht, daß gerade eine Klärung dieser Effekte, insbesondere der mit der Absorption zusammenhängenden Fragen, die Elektronenbeugung zu einem wertvollen und besonders aufschlußreichen Hilfsmittel zur Erkundung des Feinbaus von Oberflächen machen könnte.

Ein augenfälliger Ausdruck für die starke Wechselwirkung zwischen Kristall und Elektronen ist die Existenz eines Brechungsindex von solcher Größe, daß er nicht, wie in den meisten Fällen bei Röntgenstrahlen, vernachlässigt werden darf. Bei der Reflexion an Einkristallflächen ist es bekanntlich notwendig, für die Reflexe derjenigen Netzebenenschar, die der Oberfläche parallel ist, die Braggsche Formel in folgender Weise durch einen Brechungsindex  $\mu$  zu modifizieren:

$$(1) \quad \sin^2 \vartheta = \frac{n^2 \lambda^2}{4d^2} - (\mu^2 - 1).$$

(Hierbei bedeutet:  $\lambda$  die Wellenlänge;  $n$  die Ordnung des Reflexes;  $d$  den Netzebenenabstand;  $\vartheta$  den Glanzwinkel.) Der Brechungsindex  $\mu$  steht nach der Theorie von Bethe<sup>2)</sup> in Zusammenhang mit dem inneren Potential, d. h. dem räumlichen Mittelwert des elektrostatischen Potentials im Kristall:

$$(2) \quad \mu = \sqrt{1 + \frac{V_0}{E}}.$$

1) D 11.

2) H. Bethe, Ann. d. Phys. 87. S. 55. 1928.

(Hierbei bedeutet  $E$  die Beschleunigungsspannung.) Das innere Potential  $V_0$  hat für alle bisher vermessenen Kristalle die Größenordnung von 10 Volt.

Aus den Messungen von Yamaguti und anderen Autoren<sup>1)</sup> ergab sich nun, daß man den Reflexen kleiner Ordnungszahlen, wenn man das innere Potential nach den Formeln (1) und (2) berechnet, einen kleineren Wert des inneren Potentials zuschreiben muß, der erst bei höheren Ordnungen allmählich einem konstanten Endwert zustrebt. Dieser Endwert entspricht dann dem wahren inneren Potential  $V_0$ .

Es war zunächst vermutet worden, daß dieser Effekt mit der geringen Eindringtiefe der Elektronen in Zusammenhang steht. Dieser Schluß erschien deshalb berechtigt, weil die Eindringtiefe offenbar stark vom Einfallswinkel abhängen muß, und man annehmen muß, daß bei sehr kleinem Einfallswinkel nur die obersten Netzebenen zur Wirkung kommen. Der Anstieg des inneren Potentials würde dann darauf hindeuten, daß man in den oberflächennahen Schichten einen anderen Potentialmittelwert ansetzen müßte als im Innern des Kristalls [v. Laue<sup>2)</sup> hat diskutiert, wie beim Übergang vom Vakuum in den Kristall hinein das innere Potential kontinuierlich von 0 auf den Wert  $V_0$  im Innern ansteigen muß]. Andererseits könnten auch Änderungen in der Gitterkonstanten in der Nähe der Oberfläche den erwähnten Effekt hervorrufen.

Inzwischen wurde aber von S. Kikuchi<sup>3)</sup> gezeigt, daß allein auf Grund der dynamischen Theorie, ohne Berücksichtigung der Absorption, eine Erklärung dieser Erscheinungen möglich ist. Kikuchi berücksichtigt die Zusatzglieder der 2. Näherung in den dynamischen Potentialgrößen der Betheschen Theorie und gelangt zu dem Schluß, daß der Brechungsindex nicht nur vom nullten Fourierkoeffizienten  $V_{000}$  des Potentials, sondern auch von den höheren Koeffizienten  $V_{hkl}$  abhängt. Bei geeigneten Annahmen über die Größe der Fourierkoeffizienten ist so der erwähnte Anstieg des Brechungsindex erklärbar.

Trotzdem besteht natürlich die Möglichkeit, daß bei diesem Effekt mehrere Ursachen zusammenwirken, und die Frage, ob nicht auch die Absorption einen Einfluß auf den Ort des Intensitäts-

1) T. Yamaguti, Proc. Phys. Math. Soc. Jap. **16**. S. 95. 1934; **17**. S. 58. 1935; **18**. S. 372. 1936; S. Kikuchi u. S. Nakagawa, Ztschr. f. Phys. **88**. S. 757. 1934; S. Miyake, Scient. Pap. I. P. C. R. Tokyo **26**. S. 216. 1935.

2) M. v. Laue, Ann. d. Phys. [5] **4**. S. 1121. 1930.

3) S. Kikuchi, Scient. Pap. I. P. C. R. Tokyo **26**. S. 225. 1935. Vgl. auch die Arbeiten von W. D. Laschkarew (Ztschr. f. Phys. **86**. S. 797. 1933; **89**. S. 820. 1934), der mit Methoden der geometrischen Optik zu demselben Ergebnis gelangt.

maximums besitzt, schien uns einer experimentellen Prüfung wert zu sein. Eine Prüfungsmöglichkeit ergab sich aus folgender Überlegung:

Für alle Interferenzerscheinungen an Raumgittern gilt bekanntlich der Friedelsche Satz<sup>1)</sup>, welcher besagt, daß man Schlüsse auf das Vorhandensein oder Fehlen eines Symmetriezentrums aus dem Interferenzbild allein nicht ziehen kann. Als Beispiel betrachten wir die Zinkblende, deren Gitter sich bekanntlich aus zwei kubisch-flächenzentrierten Einzelgittern der Komponenten, Zn und S, zusammensetzt, die gegeneinander um  $\frac{1}{4}$  der Würfeldiagonale verschoben sind. Hierdurch werden die Raumdiagonalen zu polaren Achsen, und es gibt zwei verschiedene Arten von Tetraederflächen.

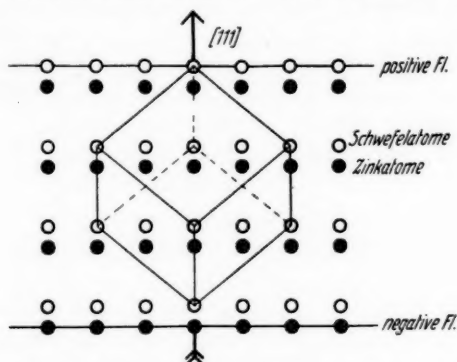


Abb. 1. Projektion des Zinkblendegitters auf die Fläche  $(11\bar{2})$

Eine Projektion des Gitters auf die  $(11\bar{2})$ -Ebene zeigt die Abb. 1. Eine polare Achse verläuft in der Richtung des nach oben zeigenden Pfeiles. Die beiden polaren Flächen entsprechen der oberen und unteren Begrenzung des Punktschemas der Abbildung, d. h. es ist anzunehmen, daß die Oberfläche im einen Falle von Schwefelatomen, im andern von Zinkatomen gebildet wird. Das Röntgenbild der beiden polaren Tetraederflächen  $(111)$  und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  der Zinkblende ist gewöhnlich unter sonst gleichen Umständen identisch. Das ist aber nicht mehr der Fall, sobald bei der Interferenzerscheinung die Absorption eine merkbare Rolle spielt<sup>2)</sup>; Coster, Knol und Prins<sup>3)</sup> haben gewisse Röntgenreflexe der beiden polaren Flächen der Zinkblende mit Frequenzen dicht unterhalb und oberhalb der Zn-Absorptions-

1) Vgl. z. B. W. L. Bragg, *The Crystalline State*, Vol. I, London 1933, S. 93 ff.

2) Darauf hat zuerst M. v. Laue [*Ann. d. Phys.* **50**, S. 433. 1916] hingewiesen.

3) D. Coster, K. S. Knol u. J. A. Prins, *Ztschr. f. Phys.* **63**, S. 345. 1930.

kante miteinander verglichen. Auf Grund der dabei auftretenden Intensitätsunterschiede konnten sie eine Methode zur Identifizierung der beiden polaren Flächen angeben.

Ganz ähnlich verhält es sich nun mit dem Brechungsindex für Elektronenstrahlen. Dieser müßte, wie man sich leicht überzeugen kann, — auch in den höheren Näherungen der Theorie — für entsprechende Reflexe von den beiden polaren Gegenflächen nach der reinen Interferenztheorie identisch sein. Wenn also im Experiment Unterschiede in den erwähnten Brechungsindizes gefunden würden, so wäre daraus zu entnehmen, daß es sich um keine reine Interferenzerscheinung handelt, sondern dabei andere Ursachen, z. B. also Absorption, mitwirken. Für die höheren Ordnungen sind diese Messungen nach den Angaben von Raether<sup>1)</sup> bereits mit negativem Erfolg versucht worden, d. h. der Endwert des inneren Potentials scheint für beide Flächen derselbe zu sein. Über Messungen des scheinbaren inneren Potentials für die niederen Ordnungen, die bisher nicht vorliegen, wird im folgenden berichtet.

## B. Experimenteller Teil

### 1. Die Apparatur

Für diese Untersuchung wurde die Elektronenbeugungsapparatur benutzt, die seinerzeit, ebenso wie die verwendete Hochspannungsanlage, von P. A. Thiessen und Th. Schoon<sup>2)</sup> eingehend beschrieben worden ist. Zur Ausführung von Drehkristallaufnahmen wurde der Objektträger mit einer Vorrichtung versehen, die mit Hilfe eines Herzblattgetriebes eine gleichmäßige Schwenkung des Präparates um eine Achse senkrecht zur Einfallsebene bewirkte. Zur Bekämpfung von Aufladungserscheinungen, die bei so guten Isolatoren wie Zinkblende sehr leicht störend wirken, war die Möglichkeit vorgesehen, durch eine feine Kapillare einen langsamen Strom von Wasserstoff in die Umgebung des Präparates zu leiten. Hierdurch entstehen stets genug Ionen, um überschüssige Ladungen abzuführen, ohne daß durch den Gaszusatz das Beugungsbild wesentlich verschlechtert wird.

### 2. Die Kristalle

Es bereitete große Schwierigkeiten, ein für diese Untersuchung geeignetes Kristallmaterial zu gewinnen, d. h. Zinkblendekristalle zu finden, die am gleichen Individuum beide Arten von Tetraederflächen in gleich guter Qualität besitzen. Bekanntlich sind bei der Zink-

1) H. Raether, *Ztschr. f. Phys.* **78**, S. 532. 1932.

2) P. A. Thiessen u. Th. Schoon, *Ztschr. f. phys. Chem. (B)* **36**, S. 195. 1937.



blende im allgemeinen die Flächen der einen Sorte, nämlich die des sogenannten „positiven“ Tetraeders, besser ausgebildet, d. h. größer und von spiegelndem Glanz, während das „negative“ Tetraeder kleinere und mehr oder weniger matte Flächen aufweist. Nachschleifen und Polieren ist wegen der großen Weichheit der Kristalle nicht möglich. Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es, durch die freundliche Unterstützung der mineralogischen Universitätsinstitute in Berlin und Göttingen drei Kristalle zu bekommen, die den Anforderungen genügten<sup>1)</sup>.

Der Fundort war in allen 3 Fällen Binnenthal im Kanton Wallis (Schweiz). An diesen 3 Kristallen, die wir mit *A*, *B* und *C* bezeichnen, waren Tetraederflächen beider Arten gut ausgebildet, die spiegelten und auch unter dem Mikroskop, wo sich nur wenige kleine Ätznarben und Spaltrisse zeigten, in der Qualität kaum voneinander zu unterscheiden waren. Der Durchmesser der Flächen lag zwischen 1 und 4 mm.

Kristall *A* stammte aus der Berliner mineralogischen Sammlung, war ein Einkristall von gelber Färbung und kleiner als die anderen. Die Kristalle *B* und *C*, beide aus dem Göttinger Institut, zeigten Zwillingsbildung. Indessen war es möglich, zur Reflexion des Elektronenstrahles solche Stellen der beiden polaren Flächen auszusuchen, die einer gemeinsamen Kante direkt benachbart waren und mit Bestimmtheit demselben Individuum angehörten. Die Kristalle *B* und *C* zeigten braune Färbung. Bedenken wegen der durch die Färbung angezeigten geringen Beimengungen von Eisen und anderen Fremdmetallen braucht man unseres Erachtens nicht zu haben, da Tillman<sup>2)</sup> gezeigt hat, daß derartige Beimengungen auf den Brechungsindex für Elektronenstrahlen keinen merkbaren Einfluß besitzen.

### 3. Die Identifizierung der Flächen

Die Polarität der Flächen wurde mit Hilfe des piezoelektrischen Effektes festgestellt. Nach den Angaben der oben erwähnten Untersuchung von Coster, Knol und Prins erhält diejenige Tetraederfläche, welche mit Schwefelatomen besetzt ist, durch einen normal auf diese Fläche ausgeübten Druck eine positive Ladung. Dies ist die nach dem Sprachgebrauch der Mineralogen als „positiv“ bezeichnete Flächenart (111).

---

1) Wir danken auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der Kristalle Herrn Prof. Dr. Seifert, Berlin, und Herrn Prof. Dr. Drescher-Kaden, Göttingen.

2) I. R. Tillman, Phil. Mag. 18. S. 656. 1934.

Da es nur auf die Feststellung des Vorzeichens des piezoelektrischen Effektes ankam, genügte eine sehr einfache Versuchsanordnung. Die eine Elektrode war ein kleiner Messingnapf, der auf einem Bernsteinsockel befestigt war. Die Kristalle wurden bis auf die zu untersuchende Fläche ganz mit Stanniol belegt und in ein Bett aus leicht zusammengeknülltem Stanniol, das sich in dem Messingnapf befand, eingedrückt. Auf die nach oben zeigende Fläche wurde, ebenfalls mit einer Stanniolzwischenlage, ein kleiner Stempel aufgesetzt, der mit Hilfe eines Hebels und eines Gewichtes mit etwa 1 kg belastet werden konnte. Der Stempel war geerdet und die Napfelektrode wurde mit dem Faden eines Wulffschen Einfadenelektrometers verbunden. Bei einer Empfindlichkeit von etwa 20 Skt./Volt ergaben sich Ausschläge von mehreren Skalenteilen. Von einem Einbetten der Kristalle in Woodsches Metall oder dergleichen wurde abgesehen, weil Zinkblendekristalle auch bei vorsichtiger Erwärmung sehr leicht springen können. Wir halten aber die beschriebene Versuchsanordnung für einwandfrei, da bei häufiger Wiederholung der Versuche die Richtung des Elektrometerausschlags für eine bestimmte Fläche immer die gleiche blieb.

#### 4. Reinigung der Kristalle

Eine wichtige Vorbedingung für die Erzielung eines guten Elektroneninterferenzbildes ist eine gründliche Reinigung der Kristalle. Spuren von Fett und anderen undefinierbaren Verunreinigungen, die z. B. durch Berühren mit der Hand auf den Kristall übergehen, machen das Beugungsbild diffus oder bringen es ganz zum Verschwinden. Die Kristalle wurden mehrere Tage lang in organischen Lösungsmitteln gewaschen. Für die letzte Reinigung erwies sich sauberes Aceton als besonders geeignet. Häufig wurde eine erstaunliche Verbesserung des Beugungsbildes dadurch erzielt, daß die Kristalle in der Beugungskammer längere Zeit bei gutem Hochvakuum einem diffusen Elektronenstrahl ausgesetzt wurden.

#### 5. Gang der Messung

Die so vorbereiteten Kristalle wurden mit einem Tropfen Cohesan auf den Objektträger aufgeklebt und mit der zu untersuchenden Fläche genau in die Drehachse einjustiert. Dann wurde durch Beobachtung des Bildes auf dem Leuchtschirm die Fläche in den gewünschten rationalen Azimut — bei allen Aufnahmen wurde (110) gewählt<sup>1)</sup> — eingestellt. Dieses symmetrische Beugungsbild, das sich leicht genau einstellen läßt (vgl. Abb. 2), wurde gewählt,

1) „Azimut (110)“ soll bedeuten: Einfallsebene liegt parallel zu (110).

weil man aus den sehr gut vermeßbaren horizontalen Abständen der Reflexe, die nicht vom Brechungsindex beeinflußt werden, die Wellenlänge genau berechnen kann. Auf diese Weise kann man auf eine direkte Messung der Beschleunigungsspannung oder die übliche Testaufnahme mit Goldfolie verzichten.

Die Drehgeschwindigkeit war so reguliert, daß während einer Belichtungszeit von etwa 15 Sek. der in Frage kommende Winkelbereich einmal durchlaufen wurde.

Aufladungserscheinungen, die sich durch Flackern des Nullstrahles und des ganzen Beugungsbildes bemerkbar machen, wurden durch Einleiten von Wasserstoff — wie bereits oben erwähnt — zurückgedrängt. Nach mehrmaligem Probelauf, bei dem gröbere

Justierfehler leicht zu erkennen waren, wurde die Aufnahme gemacht.

Die Beschleunigungsspannung der Elektronen war bei einigen Aufnahmen etwa 43000, bei den meisten etwa 54000 Volt, was de Brogliewellen von etwa 5,65 bzw.  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$  entspricht.

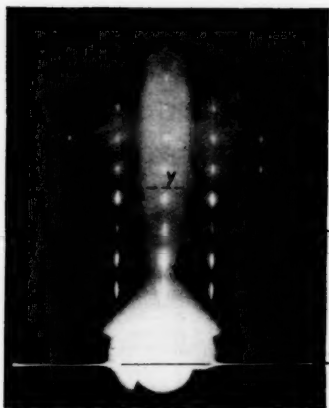


Abb. 2.  
Zinkblende (111), Azimut (110),  
Drehkristallaufnahme

#### 6. Die Auswertung der Aufnahmen

Das „scheinbare innere Potential“ wurde aus den Formeln (1) und (2) ausgerechnet, wobei die Ausmessung der Aufnahmen die Werte für  $\lambda$  bzw.  $\sin \vartheta$  lieferte. Als Gitterkonstante wurde eingesetzt  $d_{111} = \frac{5,42}{\sqrt{3}} = 3,13 \text{ \AA}$ .

Zur Ermittlung von  $\lambda$  wurde, wie bereits oben erwähnt, der horizontale Abstand zweier Reflexe herangezogen. Am genauesten waren bei den meisten Platten die Reflexe der 6. Ordnung vermeßbar, also die in der Abb. 2 mit Y bezeichneten Abstände zwischen den Reflexen (684) und (648). In einem Koordinatenmeßmikroskop der Firma Zeiss konnte Y gut mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,01 \text{ mm}$  bestimmt werden.

Der Abstand der Reflexe (nnn) vom Nullstrahl, in der Abbildung mit  $X_n$  bezeichnet, konnte durch direkte Vermessung nicht

in genügender Genauigkeit gewonnen werden. Es wurde deshalb von jeder Platte in der Vertikalen, welcher die Reflexe (*nnn*) angehören, mit Hilfe eines Zeisschen Registrierphotometers eine Schwärzungskurve im Maßstabe 2:1 angefertigt. Aus einer derartigen Kurve (ein Beispiel zeigt Abb. 3) kann man unter Berücksichtigung der diffusen Grundschrärzung den Ort der Intensitätsmaxima in den niedrigen Ordnungen auf  $\pm 0,3$  mm, in den höheren

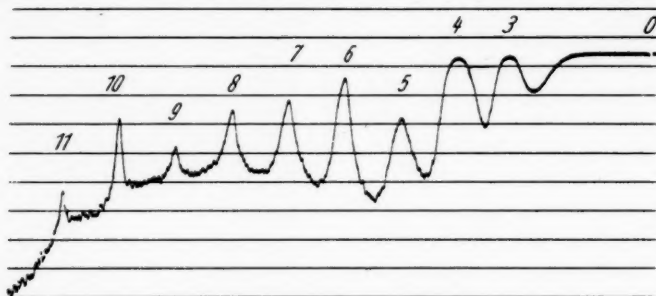


Abb. 3. Photogramm der Reflexreihe (*nnn*) (Mittelsenkrechte von Abb. 2)

auf  $\pm 0,1$  mm bestimmen. Die genaue Markierung des Nullstrahles wird durch kurzes Anlegen eines transversalen Wechselfeldes bewirkt, das den Strahl zu einem feinen Strich auseinanderzieht<sup>1)</sup>. Diese Strichmarke ist auf der Abb. 2 deutlich zu sehen.

Der Term  $\sin^2 \vartheta$  wurde in allen Fällen aus dem schiefwinkligen Dreieck berechnet, das aus den beiden Strahlen und der gemessenen Länge  $X_n$  gebildet wird. Die üblichen Vereinfachungen (Ersatz der schiefwinkligen durch rechtwinklige Dreiecke oder des Sinus durch den Tangens) wurden vermieden, da hierdurch das Resultat besonders in den höheren Ordnungen erheblich verfälscht werden kann.

## 7. Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1—3 zusammengestellt. Die Zahlen bedeuten das scheinbare innere Potential in Volt. Die eingeklammerten Zahlwerte beruhen auf Messungen, die aus irgendwelchen Gründen (fehlerhaftes Plattenmaterial, Fehler bei der Entwicklung, oder zu starke Grundschrärzung) bei der Mittelwertbildung nur mit dem halben Gewicht angesetzt wurden. Die Mittelwerte sind in der letzten Spalte jeder Tabelle eingetragen.

Tab. 4 stellt die Mittelwerte der an allen 3 Kristallen gewonnenen Meßwerte zusammen.

1) P. A. Thiessen u. Th. Schoon, a. a. O.

Tabelle 1a  
Kristall A, positive Fläche (111)

Nr.	Wellen- länge ( $\cdot 10^{-3}$ Å)	Ordnungszahl $n$ des Reflexes								Bemer- kungen
		3	4	5	6	7	8	9	10	
81	5,64	—	(12,9)	—	14,0	13,7	13,4	11,2	10,7	ohne H <sub>2</sub> ohne H <sub>2</sub>
85	5,61	(10,6)	(11,3)	(13,5)	12,2	12,4	11,7	(9,8)	9,3	
87	5,66	10,2	12,0	—	14,5	14,7	15,9	—	—	
90	5,66	10,7	13,3	—	14,7	14,7	14,7	15,7	—	
92	5,66	12,7	13,6	—	14,8	15,5	15,5	15,3	17,3	
118	5,00	—	(9,5)	11,9	11,7	11,7	11,8	10,9	11,3	ohne H <sub>2</sub> ohne H <sub>2</sub>
119	5,01	(5,6)	(8,8)	10,7	11,7	12,0	12,1	11,2	11,4	
120	5,01	(5,1)	(9,3)	9,9	11,5	11,7	11,4	11,3	11,1	
121	5,01	(6,3)	9,3	10,9	11,3	11,5	11,6	11,2	11,7	
122	5,01	—	(8,0)	9,0	10,3	10,6	10,9	12,2	10,1	
123	5,00	—	7,8	9,6	10,4	11,0	11,0	11,0	11,2	ohne H <sub>2</sub>
125	4,99	(6,5)	11,0	13,4	12,6	13,0	13,3	12,6	13,5	
126	5,01	8,0	10,8	(12,3)	12,2	12,8	13,1	—	—	
Mittelwert:		9,0	10,8	11,1	12,5	12,7	12,8	12,1	11,7	

Tabelle 1b  
Kristall A, negative Fläche ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )

Nr.	Wellen- länge ( $\cdot 10^{-3}$ Å)	Ordnungszahl $n$ des Reflexes								Bemer- kungen
		3	4	5	6	7	8	9	10	
96	5,67	(2,3)	5,1	—	10,7	10,0	10,0	—	9,1	ohne H <sub>2</sub>
102	5,65	5,0	6,1	(8,6)	12,2	11,9	11,1	—	(11,5)	
103	5,65	(3,0)	6,5	—	11,1	11,0	11,1	(10,6)	10,0	
108	5,68	4,4	(9,5)	(9,3)	13,9	13,9	14,3	9,9	(13,0)	
109	5,05	4,2	(7,2)	(10,5)	12,7	12,3	11,6	10,3	9,6	
111	5,02	—	—	13,6	13,7	13,5	13,6	12,3	11,0	
112	5,03	—	(8,9)	(10,9)	13,6	13,5	13,5	12,45	12,5	
113	5,04	4,2	(6,8)	(11,0)	13,7	13,6	13,3	12,2	11,5	
114	4,99	(3,1)	5,8	(7,1)	11,5	11,9	11,8	11,0	10,1	
115	4,98	4,4	—	—	12,4	12,5	12,0	10,8	10,3	
116	4,98	(4,9)	(11,0)	(12,6)	13,1	12,8	12,3	12,8	12,2	ohne H <sub>2</sub>
117	4,99	5,2	(12,6)	—	15,0	10,8	14,6	13,9	12,4	
Mittelwert:		4,3	7,4	10,8	12,8	12,3	12,4	11,7	11,0	

Tabelle 2a  
Kristall B, positive Fläche (111)

Nr.	Wellen- länge ( $\cdot 10^{-3}$ Å)	Ordnungszahl $n$ des Reflexes								Bemer- kungen
		3	4	5	6	7	8	9	10	
132	4,99	(10,8)	13,1	12,8	12,9	12,6	11,3	11,3	9,9	ohne H <sub>2</sub>
133	4,97	(10,5)	13,1	14,2	13,4	12,3	11,1	9,8	8,7	
134	5,02	(11,9)	14,4	(14,0)	14,1	14,3	13,0	12,0	12,7	
135	5,01	(9,9)	12,3	12,7	13,7	14,2	13,5	(12,2)	12,2	ohne H <sub>2</sub>
Mittelwert:		10,8	13,2	13,3	13,5	13,4	12,2	11,2	10,9	

Tabelle 2b  
Kristall B, negative Fläche ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )

Nr.	Wellenlänge ( $\cdot 10^{-2}$ Å)	Ordnungszahl $n$ des Reflexes								Bemerkungen
		3	4	5	6	7	8	9	10	
128	4,99	6,5	9,0	9,8	10,3	11,4	10,5	(9,0)	9,3	} ohne $H_z$
129	5,00	7,1	9,3	10,4	11,3	11,0	10,3	10,3	8,9	
130	4,98	6,9	8,5	(9,4)	10,0	9,8	9,2	6,9	7,3	} ohne $H_z$
131	4,98	(5,4)	8,2	9,0	10,1	10,6	9,6	(8,3)	9,6	
Mittelwert:		6,6	8,8	9,7	10,4	10,7	9,9	8,6	8,8	

Tabelle 3a  
Kristall C, positive Fläche (111)

Nr.	Wellenlänge ( $\cdot 10^{-2}$ Å)	Ordnungszahl $n$ des Reflexes								Bemerkungen
		3	4	5	6	7	8	9	10	
140	5,01	(11,2)	12,3	10,3	12,7	12,0	12,2	10,5	10,4	}
141	5,02	—	12,4	(11,8)	13,2	12,4	12,5	11,6	—	
142	5,00		(11,1)		12,3	13,7	12,3	8,9	—	}
143	5,01	—	10,2	(12,0)	11,2	11,3	10,2	(8,8)	(9,5)	
Mittelwert:		(11,2)	11,5	11,1	12,4	12,4	11,8	10,1	10,1	

Tabelle 3b  
Kristall C, negative Fläche ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )

Nr.	Wellenlänge ( $\cdot 10^{-2}$ Å)	Ordnungszahl $n$ des Reflexes								Bemerkungen
		3	4	5	6	7	8	9	10	
136	5,00	5,6	7,9	9,2	10,2	11,4	10,3	(9,7)	(10,0)	}
137	5,01	5,4	6,9	(8,4)	10,2	10,1	9,2	7,4	—	
138	5,02	5,5	7,0	9,0	9,5	10,6	10,8	9,5	12,0	}
139	5,01	4,8	6,0	8,0	8,7	8,5	6,9	(9,3)	(6,8)	
Mittelwert:		5,3	7,0	8,7	9,7	10,2	9,3	8,8	10,2	

Tabelle 4

Ordnungszahl $n$ des Reflexes	Scheinbares inneres Potential in Volt, errechnet aus den Reflexen der	
	positiven Fläche (111)	negativen Fläche ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )
3	9,6 $\pm$ 2,3	5,1 $\pm$ 1,2
4	11,5 $\pm$ 1,9	7,6 $\pm$ 1,7
5	11,7 $\pm$ 1,6	9,8 $\pm$ 1,6
6	12,7 $\pm$ 1,3	11,7 $\pm$ 1,7
7	12,8 $\pm$ 1,3	11,6 $\pm$ 1,4
8	12,5 $\pm$ 1,5	11,3 $\pm$ 1,9
9	11,6 $\pm$ 1,7	10,5 $\pm$ 1,9
10	11,4 $\pm$ 2,0	10,4 $\pm$ 1,6

Die experimentellen mittleren Fehler der Mittelwerte findet man ebenfalls in Tab. 4. Sie stimmen gut überein mit den Fehlergrenzen, die man mit Hilfe der Formel (1) und (2) gewinnt, wenn man die im vorigen Abschnitt für  $X$  und  $Y$  angegebenen Meßfehler

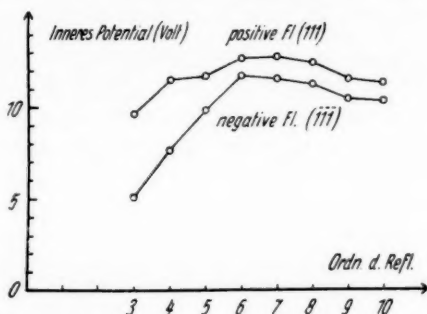


Abb. 4. Abhängigkeit des „scheinbaren inneren Potentials“ von der Ordnung der Reflexion an den beiden polaren Tetraederflächen der Zinkblende

ansetzt. Es ergibt sich für die 4. Ordnung ein mittlerer Fehler von  $\pm 1,4$  Volt, für die 10. Ordnung ein solcher von  $\pm 1,7$  Volt. Das Ergebnis ist in Abb. 4 graphisch dargestellt.

### 8. Bemerkungen

Um etwaige Justierfehler auszugleichen, und um den Mittelwert vom Einfluß der Inhomogenitäten der Oberfläche (größere Fehlstellen oder Ätznarben) freizuhalten, wurde im allgemeinen nach jeder 2. Aufnahme der Kristall aus der Apparatur herausgenommen und neu einjustiert. Diejenigen Aufnahmen, die in der gleichen Justierung ausgeführt wurden, sind in den letzten Spalten der Tabellen 1 bis 3 durch geschweifte Klammern verbunden.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß stärkere Inhomogenitäten der Flächen den Brechungsindex stark beeinflussen können. An einem von uns früher untersuchten Kristall wurde für die negative Fläche in den niedrigen Ordnungen ein höheres Potential gefunden als für die positive. Diesem Ergebnis wurde aber deshalb kein Wert beigelegt, weil an den Flächen schon mit bloßem Auge starke Ätznarben erkennbar, und die beiden polaren Flächen offensichtlich qualitativ nicht gleichwertig waren.

Bei einigen Aufnahmen wurde trotz geringfügiger Aufladungserscheinungen kein Wasserstoff in die Beugungskammer eingeleitet. Diese Aufnahmen sind in der letzten Spalte der Tabellen besonders



gekennzeichnet. Wie ein Vergleich der Ergebnisse dieser Aufnahmen mit den übrigen zeigt, haben die Aufladungserscheinungen auf den Brechungsindex keinen merkbaren Einfluß.

#### Zusammenfassung

Elektronenbeugungsmessungen an den beiden polaren Tetraederflächen der Zinkblende ergeben für das scheinbare innere Potential in den niederen Reflexionsordnungen verschiedene Werte, deren Abweichungen außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Die für die positive (111)-Fläche errechneten Werte liegen durchweg höher.

Es wird vermutet, daß diese Unterschiede auf den Einfluß der Absorption zurückzuführen sind. Ob noch andere Annahmen zur Erklärung herangezogen werden müssen, z. B. Unterschiede im Feinbau der beiden Oberflächen (submikroskopische Rauigkeit, verschiedene adsorbierte Fremdstoffschichten, Unterschiede in den Gitterkonstanten), kann zunächst noch nicht entschieden werden. Ein Versuch, die Absorption im Rahmen der Betheschen Theorie zu berücksichtigen, soll im zweiten Teil dieser Arbeit gegeben werden.

Zum Schluß danken wir Herrn Dr.-Ing. Th. Schoon für eine Reihe wertvoller Anregungen und Diskussionen.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

(Eingegangen 23. November 1938)

**Über den Einfluß der Absorption  
auf den Brechungseffekt der Elektronenstrahlen<sup>1)</sup>**

**II. Teil. Versuch eines formalen Absorptionsansatzes  
im Rahmen der Betheschen Theorie**

**Von Kurt Molière**

(Mit 3 Abbildungen)

**1. Einleitung**

Im Hinblick auf die vorstehend mitgeteilten experimentellen Ergebnisse bei der Reflexion schneller Elektronen an den Tetraederflächen der Zinkblende soll es die Aufgabe der folgenden Untersuchung sein, über den Einfluß der Absorption auf die Lage der Intensitätsmaxima auf theoretischem Wege Aussagen zu machen.

Ein Versuch, die Theorie der Elektronenbeugung durch eine Berücksichtigung der Absorption zu vervollständigen, ist bereits von J. W. Harding<sup>2)</sup> unternommen worden. Seine Theorie lehnt sich an eine Methode an, die seiner Zeit von Darwin<sup>3)</sup> für die Röntgeninterferenzen entwickelt worden war. Das Kristallgitter wird dort nach Art des bekannten Kronigschen Modells<sup>4)</sup> idealisiert. Für jede Netzebene, repräsentiert durch eine unendlich hohe und unendlich dünne „rechtwinklige Potentialbarriere“, wird das Reflexionsvermögen und die Absorption einzeln in Rechnung gesetzt. Die Wechselwirkung der Strahlen im Innern des Kristalls wird nachträglich berücksichtigt.

So angemessen diese Methode für diejenigen Probleme sein mag, auf die sich die Hardingschen Berechnungen beziehen, d. h. also adsorbierte Fremdstoffschichten oder Gitterkontraktion an der Oberfläche, so wenig erscheint es möglich, daß ein derartig idealisiertes Modell die Erscheinungen des Brechungsindex, um die es sich hier handelt, richtig wiederzugeben vermag.

Es soll deshalb hier an dem konkreten Beispiel des I. Teiles dieser Untersuchung — den (111)- und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Reflexionen der Zink-

1) D 11.

2) J. W. Harding, *Phil. Mag.* (7) **23**, S. 271. 1937; vgl. auch J. Farineau, *Journ. de phys. Ra.* (7) **9**, S. 157. 1938.

3) C. G. Darwin, *Phil. Mag.* **27**, S. 315 u. 675. 1914; **43**, S. 800. 1922.

4) R. de L. Kronig u. W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc. (A)* **130**, S. 499. 1931.

blende — ein einfacher, formaler Ansatz durchgerechnet werden, der die Absorption in den Rahmen der Betheschen Theorie einfügt.

## 2. Die Grundgleichungen nach Bethe<sup>1)</sup>

Wir gehen wie H. Bethe aus von der Schrödingergleichung in der Form:

$$(1) \quad \Delta \psi + \frac{8\pi^2 m e}{h^2} (E + V) \psi = 0.$$

Der Ansatz monochromatischer, ebener Wellen im Vakuum ( $V = 0$ )

$$(2) \quad \psi = e^{2\pi i (\mathfrak{R}^{(v)} \mathbf{r})}$$

ergibt für die Vakuumwellenzahl

$$(3) \quad |\mathfrak{R}^{(v)}| = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{2m e E}{h^2}}.$$

Das Potential des Kristalls wird dargestellt durch die 3fache Fourierreihe

$$(4) \quad V = \sum_g V_g e^{2\pi i (\mathfrak{b}_g \mathbf{r})}.$$

$\mathfrak{b}_g$  ist ein Vektor des reziproken Gitters (der Index  $g$  vertritt ein Indextripel  $g_1, g_2, g_3$ ),  $V$  besitzt also die Periodizität des Gitters.

Die Wellenfunktion im Kristall wird in üblicher Weise als Superposition ebener Wellen aufgefaßt:

$$(5) \quad \psi = \sum_g \psi_g \cdot e^{2\pi i (\mathfrak{R}_g \mathbf{r})}.$$

Hierbei ist

$$(6) \quad \mathfrak{R}_g = \mathfrak{R}_0 + \mathfrak{b}_g.$$

Auf Grund dieses Ansatzes, mit der Abkürzung

$$(7) \quad v_g = \frac{2m e}{h^2} V_g = \frac{V_g}{E \cdot \lambda^2}$$

( $\lambda$  bedeutet immer die Vakuumwellenlänge), erhält man für die Amplituden  $\psi_g$  das folgende System von unendlich vielen linearen Gleichungen:

$$(8) \quad [\mathfrak{R}^{(v)^2} + v_0 - \mathfrak{R}_g^2] \psi_g + \sum_{\substack{h \\ h \neq g}} v_{g-h} \psi_h = 0,$$

für alle Indizes  $g$ .

## 3. Der Absorptionsansatz

Die Einführung der Absorption kann nun in ganz ähnlicher Weise geschehen, wie es in der Optik üblich ist. Dort wird be-

1) H. Bethe, Ann. d. Phys. 87. S. 55. 1928; vgl. auch Handb. d. Phys. XXIV/2, S. 368ff.

kanntlich einer Dämpfung der Strahlen dadurch Rechnung getragen, daß formal mit einem komplexen Brechungsindex gerechnet wird. Die Wellengleichung erhält also einen komplexen Koeffizienten.

Das bedeutet, auf den Fall der Elektronenwellen übertragen, daß wir in die Schrödingergleichung eine komplexe Potentialfunktion einsetzen<sup>1)</sup>. Wir tun dies, indem wir zu jedem Fourierkoeffizienten  $V_g$  einen Faktor  $(1 + i \cdot \kappa_g)$  hinzufügen.

Für eine erste Näherung wollen wir festsetzen, daß die Größen  $\kappa_g$  für alle  $g$  die gleichen sind. (Die Absorption im Kristall soll also an den gleichen Stellen ihre Maxima und Minima besitzen, wie die Potentialfunktion; wir wollen darüber hinwegsehen, daß in jeder Elementarzelle auch Bereiche mit schwach negativem Potential existieren.)

Aus dem Ansatz  $V_g' = V_g \cdot (1 + i \cdot \kappa)$  für die Fourierkoeffizienten des Potentials ergeben sich im Kristall komplexe Wellenvektoren auch außerhalb der Gebiete der Selektivreflexion. Das ist aber mit einer Schwächung der Wellen in der Fortschreitungsrichtung gleichbedeutend, sofern der Imaginärteil des Wellenvektors positiv ist.

#### 4. Die Größenordnung der Absorptionskonstante $\kappa$

Der Zahlenwert der Konstante  $\kappa$  kann durch die Forderung ungefähr festgelegt werden, daß sich für eine einzelne ebene Welle im Kristall die richtige Größenordnung für den Absorptionskoeffizienten ergeben muß.

Die einzigen uns bekannten Messungen der Absorption von Kathodenstrahlen an Einkristallen, die wir hierfür heranziehen können, sind von Kirchner<sup>2)</sup> im Jahre 1932 an dünnen Glimmerplättchen ausgeführt worden. Er fand mit 50 kV-Elektronen bei senkrechtem Einfall für den Absorptionskoeffizienten  $\rho$  gemäß der Formel  $I = I_0 e^{-\rho \cdot D}$  ( $I$  = elektrometrisch gemessene Intensität,  $D$  = Kristalldicke) den Zahlenwert

$$\rho \simeq 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}.$$

Das entspricht einer Eindringtiefe von etwa 500 Å (d. h. auf dieser Strecke wird die Intensität auf den  $e$ -ten Teil geschwächt.) Es bleibt uns nichts anderes übrig, als anzunehmen, daß für die Zinkblende die Größenordnung von  $\rho$  die gleiche bleibt.

1) Auf diese Möglichkeit ist schon von verschiedener Seite hingewiesen worden, vgl. z. B. E. Lamla, Ann. d. Phys. [5] 32. S. 181. 1938. Eine theoretische Begründung dieses Verfahrens soll von G. Molière für die Theorie der Röntgeninterferenzen in einer demnächst erscheinenden Arbeit gegeben werden. Wir wollen hier diesen Ansatz als rein formal betrachten.

2) F. Kirchner, Ann. d. Phys. [5] 13. S. 38. 1932.

Eine weitere Schwierigkeit besteht in folgendem: Wegen der von Kirchner gefundenen starken Richtungsabhängigkeit der Schwächung kann es sich dabei, wie er hervorhebt, nicht um wahre Absorption handeln, sondern vorwiegend um Extinktion, d. h. Schwächung durch Braggsche Reflexionen an den Netzebenen des Kristalls. Im Hinblick auf den formalen Charakter unseres Ansatzes und auf den Näherungsgrad unserer folgenden Rechnungen — wir beabsichtigen nicht über die einfachste Näherung unter Berücksichtigung von zwei Strahlen hinauszugehen — wollen wir feststellen, daß es uns nur auf die Tatsache einer Schwächung der Strahlen im Kristall ohne Rücksicht auf deren Ursache ankommen soll. Wir wollen also im folgenden unter „Absorption“ die Summe von wahrer Absorption (unter Mitwirkung von Energieumwandlungen, und Extinktion (gleichzeitiges Auftreten mehrerer Strahlen; Mehrfachstreuung) verstehen.

Wenn wir im Kristall nur eine einzelne Welle zulassen (z. B. die mit der Amplitude  $\psi_0$ ) erhalten wir aus Gl. (8) für die Wellenzahl

$$|\mathfrak{R}_0| = (\mathfrak{R}'^2 + v_0')^{1/2} = \frac{1}{\lambda} \cdot \left(1 + \frac{V_0'}{E}\right)^{1/2}.$$

Für  $v_0'$  ist hier der komplexe Wert  $v_0(1 + i \cdot \kappa)$  einzusetzen. Die Ausführung der Wurzel ergibt (unter der sicher erfüllten Voraussetzung, daß  $\kappa$  klein und  $V_0$  klein gegen  $E$  ist)

$$|\mathfrak{R}_0| \simeq \frac{\mu}{\lambda} + i \cdot \frac{\kappa \cdot V_0}{2\lambda \cdot E}$$

mit der Abkürzung

$$\mu = \sqrt{1 + \frac{V_0}{E}}.$$

Die Welle im Kristall wird

$$\psi_0 \cdot e^{2\pi i (\mathfrak{R}_0 \tau)} \simeq \psi_0 \cdot e^{-\frac{\pi \cdot \kappa \cdot V_0}{\lambda \cdot E} (\mathfrak{B} \tau)} \cdot e^{2\pi i \frac{\mu}{\lambda} (\mathfrak{B} \tau)}$$

( $\mathfrak{B}$  ist der Einheitsvektor der Ausbreitungsrichtung).

Der Absorptionskoeffizient ist also

$$\varrho = \frac{\pi \cdot \kappa \cdot V_0}{\lambda \cdot E}$$

und mit dem Kirchnerschen Wert für  $\varrho$  erhält man

$$\kappa = \varrho \frac{\lambda \cdot E}{\pi \cdot V_0} \simeq 2 \cdot 10^5 \frac{5 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^4}{3 \cdot 10} \simeq 0,2.$$

##### 5. Durchführung des Betheschen Ansatzes für zwei Kristallwellen

Wie bereits oben betont, wollen wir das Wellenfeld im Kristall in der Weise vereinfachen, daß wir uns auf 2 Strahlen beschränken,

d. h. wir betrachten in dem Gleichungssystem (8) alle Amplituden außer  $\psi_0$  und  $\psi_g$  als so klein, daß nur 2 Gleichungen der Form

$$(8a) \quad \begin{cases} (\mathfrak{R}^{(v)*} + v_0' - \mathfrak{R}_0^2) \cdot \psi_0 + v_{-g}' \cdot \psi_g = 0, \\ v_{+g}' \cdot \psi_0 + (\mathfrak{R}^{(v)*} + v_0' - \mathfrak{R}_g^2) \cdot \psi_g = 0 \end{cases}$$

übrig bleiben, wobei wir also die Größen  $v_g$  durch  $v_g' = v_g(1 + i \cdot \kappa)$  ersetzt haben.

Bedingung für ihre Auflösbarkeit ist

$$(9) \quad \text{Det.} \begin{vmatrix} (\mathfrak{R}^{(v)*} + v_0' - \mathfrak{R}_0^2) & v_{-g}' \\ v_{+g}' & (\mathfrak{R}^{(v)*} + v_0' - \mathfrak{R}_g^2) \end{vmatrix} = 0.$$

Der Kristall sei durch eine ebene Oberfläche ( $z = 0$ ) begrenzt. Die  $z$ -Achse zeige in das Vakuum hinein. In der negativen  $z$ -Richtung wird der Kristall als unbegrenzt ausgedehnt gedacht.

Im Vakuum ( $z > 0$ ) seien nur vorhanden:

die einfallende Welle  $\psi_0 \cdot e^{2\pi i (\mathfrak{R}_0^{(v)} \tau)}$

und eine reflektierte Welle  $\psi_g \cdot e^{2\pi i (\mathfrak{R}_g^{(v)} \tau)}$ .

Es werden nur solche Reflexionen betrachtet, die von den Netzebenen herrühren, die der Oberfläche parallel sind.

Es sei  $t$  der Tangential-Einheitsvektor, gleichlaufend mit der Projektion des einfallenden Strahles auf die Oberfläche;  $n$  der Normal-Einheitsvektor der Oberfläche, ins Vakuum zeigend. Dann haben alle Wellenvektoren im Kristall und im Vakuum die gleiche Tangentialkomponente  $T = \frac{\cos \vartheta}{\lambda}$ .

Setzen wir ferner  $(\mathfrak{R}_0^{(v)} n) = -N$   $\left(N = \frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)$ ,

so ist  $(\mathfrak{R}_g^{(v)} n) = +N$  (wegen  $|\mathfrak{R}_0^{(v)}| = |\mathfrak{R}_g^{(v)}| = \frac{1}{\lambda}$ ).

Im Kristall ist nach Gl. (6)

$$\mathfrak{R}_g - \mathfrak{R}_0 = b_g,$$

und  $b_g$  hat die Richtung der Kristallnormale  $n$ . Die Braggsche Bedingung ist dann genau erfüllt, wenn  $|\mathfrak{R}_g| = |\mathfrak{R}_0|$  ist, d. h. die Beträge der Normalkomponenten beider Wellenvektoren müssen gleich dem halben Betrag des Vektors im reziproken Gitter  $b_g$  sein:

$$|(\mathfrak{R}_0 n)| = |(\mathfrak{R}_g n)| = \frac{1}{2} |b_g|.$$

Die Abweichung von der Braggschen Bedingung kennzeichnen wir durch eine gemäß der Abb. 1 definierte Größe  $\delta^1$ .

1) Wir benutzen hier dieselbe Methode wie S. Kikuchi, Scient. pap. I. P. C. R. Tok. 26, S. 230, 1935.

Die Normalkomponenten der Wellenvektoren im Kristall werden, mit der Abkürzung  $\frac{1}{2}|\mathbf{b}_g| = B$ :

$$(10) \quad \begin{cases} (\mathfrak{K}_0, \mathbf{n}) = -(B + \delta) \\ (\mathfrak{K}_g, \mathbf{n}) = +(B - \delta) \end{cases}$$

(Da  $|\mathfrak{K}_0| \simeq |\mathfrak{K}_g|$  sein soll, wird  $\delta^2 \ll B^2$  sein.)

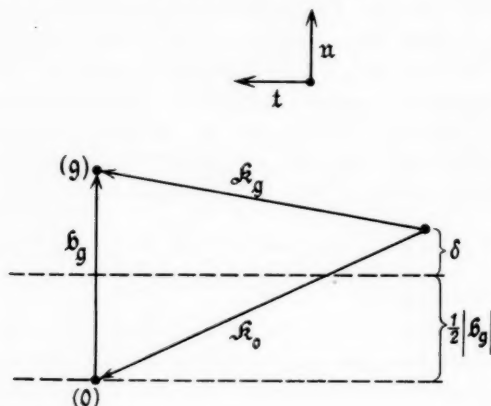


Abb. 1

Es ist also

$$\mathfrak{K}_0^2 = T^2 + (B + \delta)^2$$

$$\mathfrak{K}_g^2 = T^2 + (B - \delta)^2$$

Aus der Bedingung (9) wird damit als Bestimmungsgleichung für  $\delta$ :

$$(9a) \quad \text{Det.} \begin{vmatrix} [N^2 + v_0' - (B + \delta)^2] & v_{-g}' \\ v_{+g}' & [N^2 + v_0' - (B - \delta)^2] \end{vmatrix} = 0$$

oder

$$(10) \quad \delta^2 = (N^2 + v_0' + B^2) - [4 B^2 (N^2 + v_0') + v_{+g}' \cdot v_{-g}']^{1/2}.$$

Da  $\delta^2 \ll B^2$  ist, kann vor der Wurzel nur das  $-$ -Zeichen in Betracht kommen.

Es ergibt sich also

$$(11) \quad \delta = \pm \{ [N^2 + v_0' + B^2] - [4 B^2 (N^2 + v_0') + v_{+g}' \cdot v_{-g}']^{1/2} \}^{1/2}.$$

Um über das Vorzeichen dieser Wurzel eine Entscheidung zu treffen, wollen wir die Funktion  $\delta(N)$  untersuchen. Ohne Berücksichtigung der Absorption ( $\kappa = 0$ ) haben wir für  $v_0'$  und  $v_{+g}' \cdot v_{-g}'$  reelle Werte, also  $v_0$  bzw.  $|v_g|^2$ , einzusetzen.  $\delta$  ist also entweder



reell oder rein imaginär (nämlich je nachdem ob  $[N^2 + v_0 - B^2] >$  oder  $< |v_g|$  ist). Bei endlichem  $z$  dagegen ist  $\delta$  immer eine komplexe Funktion (vgl. die Abb. 2b).

Wenn wir jetzt die Kristallwelle ( $x$ -Achse in Richtung  $t$ )

$$\psi_0 \cdot e^{2\pi i (\delta_0 z)} = \psi_0 \cdot e^{2\pi i [-(B + \delta) \cdot z + T \cdot x]}$$

betrachten, die wir als Fortsetzung des einfallenden Strahles ansehen wollen, so sehen wir, daß ihre Amplitude in der negativen  $z$ -Richtung, d. h. auf ihrem Wege in den Kristall hinein, entweder geschwächt wird oder unbegrenzt wächst, je nachdem ob  $\delta$  einen positiven oder negativen Imaginärteil besitzt. Offensichtlich ist nur der erste Fall physikalisch sinnvoll, d. h. dasjenige Vorzeichen der Wurzel in Gl. (11) ist richtig, für welches sich ein positiver Imaginärteil für  $\delta$  ergibt. Wie die nähere Diskussion (vgl. unten Abb. 2b) zeigt, ergibt es sich auf diese Weise, daß für die Wurzel in Gl. (11) das positive Vorzeichen gewählt werden muß.

Mit dem so bestimmten  $\delta$  wird die Wellenfunktion im Kristall

$$(12) \quad \psi = [\psi_0 \cdot e^{-2\pi i (B + \delta)z} + \psi_g \cdot e^{2\pi i (B - \delta)z}] \cdot e^{2\pi i \cdot T x}.$$

Das Verhältnis der Amplituden der beiden Kristallwellen ist nach Gl. (8a) und (10)

$$(13) \quad \frac{\psi_g}{\psi_0} = \frac{1}{v' - g} [(B + \delta)^2 - (N^2 + v_0')].$$

#### 6. Grenzbedingungen

An der Grenzfläche zwischen Kristall und Vakuum ( $z = 0$ ) muß sowohl die Wellenfunktion als auch die Normalkomponente ihres Gradienten stetig sein. Das führt zu den beiden Gleichungen

$$(14) \quad \psi_0 + \psi_g = \psi_0 + \psi_g$$

und

$$(15) \quad N(-\psi_0 + \psi_g) = -(B + \delta)\psi_0 + (B - \delta)\psi_g.$$

#### 7. Die Intensitätsformel

Durch Elimination von  $\psi_0$  und  $\psi_g$  folgt aus den Gl. (13), (14) und (15) für das Amplitudenverhältnis der beiden Vakuumwellen als Funktion von  $N \left( = \frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)$ :

$$(16) \quad \frac{\psi_g}{\psi_0} = \frac{(N - B - \delta)v' - g + (N + B - \delta)[(B + \delta)^2 - (N^2 + v_0')]}{(N + B + \delta)v' - g + (N - B + \delta)[(B + \delta)^2 - (N^2 + v_0')]}.$$

Die Intensität des reflektierten Strahles ist

$$(17) \quad J = \left| \frac{\psi_g}{\psi_0} \right|^2.$$

S. Kikuchi benutzt in der zitierten Arbeit zur Gewinnung der Intensitätsformel einen etwas anderen Weg. Einerseits geht er von einer von Peierls angegebenen Methode der wellenmechanischen Störungsrechnung aus, die in ihrem Näherungsgrade aber dem hier verwendeten, einfacheren Betheschen Verfahren gleichkommt. Ferner entscheidet sich Kikuchi in der Formel (11) nicht, wie wir es hier nur auf Grund unserer Absorptionsannahme tun konnten, aus physikalischen Gründen für ein bestimmtes Vorzeichen der Wurzel. Er läßt beide Vorzeichen und damit zwei verschiedene Hauptstrahlenpaare im Kristall als dynamisch möglich zu. Zur Bestimmung der Amplituden ist es dann nötig, den Kristall als planparallele Platte der Dicke  $D$  zu betrachten und eine weitere Grenzbedingung an der Gegenfläche hinzunehmen. In einer etwas anderen Schreibweise und ohne die von Kikuchi eingeführten weiteren Vereinfachungen ergibt sich dann für das Verhältnis der Amplituden der reflektierten und einfallenden Welle die Formel

$$(16a) \quad \frac{\Psi_2}{\Psi_0} = \frac{1 - e^{4\pi i \delta D}}{A_1 - A_2 \cdot e^{4\pi i \delta D}}$$

mit

$$A_1 = \frac{(N + B + \delta) v'_{-g} + (N - B + \delta) [(B + \delta)^2 - (N^2 + v_0^2)]}{(N - B - \delta) v'_{-g} + (N + B - \delta) [(B + \delta)^2 - (N^2 + v_0^2)]},$$

$$A_2 = \frac{(N + B - \delta) v'_{-g} + (N - B - \delta) [(B - \delta)^2 - (N^2 + v_0^2)]}{(N - B + \delta) v'_{-g} + (N + B + \delta) [(B - \delta)^2 - (N^2 + v_0^2)]}.$$

$\delta$  bedeutet hierbei den positiven Wert der Wurzel in Gl. (11).

In allen praktischen Fällen, d. h. bei endlicher Größe unserer Absorptionskonstante  $\alpha$ , besitzt nun  $\delta$  immer — auch außerhalb des Gebietes der Selektivreflexion — einen positiven Imaginärteil. In diesem Falle besteht der Ausdruck  $e^{4\pi i \delta D}$  aus einer periodischen Funktion, welche die Kristalldicke  $D$  im Argument enthält, multipliziert mit einem Dämpfungsfaktor, der für normale Kristalldicken (Größenordnung Millimeter) außerordentlich klein wird. Gl. (16a) geht dann in unsere Gl. (16) über, da der reziproke Wert von  $A_1$  gleich der rechten Seite von Gl. (16) ist.

### 8. Diskussion der Intensitätsformel

Wir wollen unsere Intensitätsformel (16/17) für einen bestimmten Spezialfall diskutieren. Wir wählen hierfür die Reflexe der 4. Ordnung an den Tetraederflächen der Zinkblende.

Da die Potentialverteilung der Zinkblende noch unbekannt ist, und für ihre Berechnung in der Literatur keine Unterlagen vorhanden sind, ist es notwendig, für den Fourierkoeffizienten  $V_{444}$

eine willkürliche Festsetzung zu treffen, die den wahren Verhältnissen wenigstens nahe kommen dürfte.

Wir wählen eine einfach periodische Potentialfunktion, die durch ein trigonometrisches Interpolationsverfahren so bestimmt ist, daß sie der wirklichen Verteilung der (111)-Netzebenen der Zinkblende entspricht (vgl. Abb. 1 im I. Teil), d. h. an den Stellen 0 und  $\frac{1}{4}$  jeder Periode liegen Potentialmaxima, deren Höhen sich wie die Ordnungszahlen der beiden Komponenten Zn und S, also wie 30 : 16 verhalten. Der nullte Fourierkoeffizient  $V_0$  unserer Funktion ist entsprechend den experimentellen Ergebnissen an Zinkblende auf 12 Volt festgelegt. Alle höheren Koeffizienten von  $V_3$  ab sind = 0 gesetzt. Für den 4. Fourierkoeffizienten ergibt sich unter diesen Voraussetzungen

$$V_4 = 10,8 + i \cdot 2,6.$$

Unter Zugrundelegung dieses Wertes haben wir einerseits für  $\kappa = 0$ , anderseits für  $\kappa = 0,2$  unsere Größe  $\delta$  nach der Formel (11) und die reflektierte Intensität nach Formel (16) und (17) als Funktion von  $N \left( = \frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)$  ausgerechnet. Das Ergebnis zeigen die Abb. 2 und 3.

Die Funktion  $\delta$  im Falle  $\kappa = 0$  (Abb. 2a) ist im Gebiete

$$\left| \sin^2 \vartheta - \left( \frac{n^2 \lambda^2}{4 d^2} - \frac{V_0}{E} \right) \right| < \frac{|V_0|}{E}$$

rein imaginär und außerhalb dieses Gebietes reell. Die Vorzeichen der einzelnen Äste der Funktion ergeben sich, wie in der Abbildung gezeichnet, wenn man von der komplexen Funktion  $\delta$  mit endlichem  $\kappa$  (Abb. 2b) zur Grenze  $\kappa \rightarrow 0$  übergeht.

Im Falle  $\kappa = 0,2$  ist  $\delta$  komplex (Abb. 2b). Der Imaginärteil ist immer positiv. Der Realteil besitzt eine Nullstelle in der Nähe der Stelle

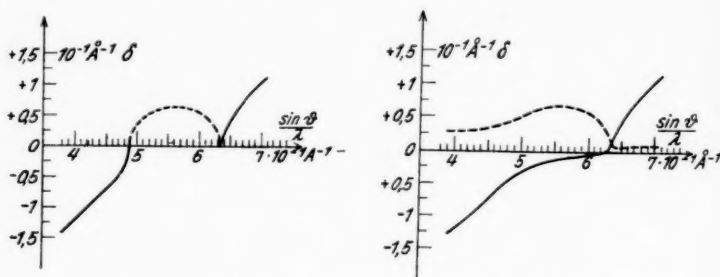
$$\sin \vartheta = \sqrt{\frac{n^2 \lambda^2}{4 d^2} - \frac{V_0 - |V_0|}{E}}$$

(der bei größeren Winkeln gelegenen Grenze des imaginären Gebietes von  $\delta$  im Falle  $\kappa = 0$ ). Für große und kleine Winkel stimmt der Realteil von  $\delta_{\kappa=0,2}$  mit den reellen Ästen von  $\delta_{\kappa=0}$  überein.

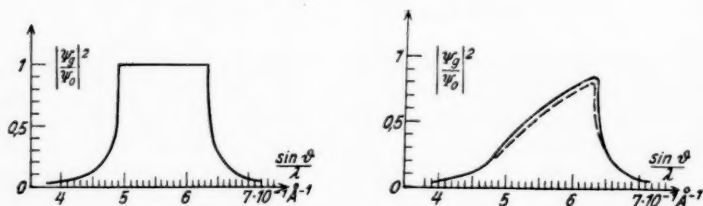
Die Intensitätsfunktion  $I$  im Falle  $\kappa = 0$  (Abb. 3a) hat für imaginäres  $\delta$  den Wert 1 (Gebiet der Selektivreflexion). Der Intensitätsabfall zu beiden Seiten des Reflexes ist symmetrisch.

Im Falle  $\kappa = 0,2$  (Abb. 3b) ist die Intensität auch im Gebiet der Selektivreflexion kleiner als 1 und besitzt ein Maximum in der Nähe der Nullstelle des Realteiles von  $\delta$ . Auf beiden Seiten des

Selektivreflexionsgebietes geht der Intensitätsverlauf in denjenigen des Falles  $\kappa = 0$  über. Durch den Einfluß der Absorption wird also die Reflexform in unsymmetrischer Weise verändert. Daß hierbei der Schwerpunkt des Reflexes nach größeren Winkeln verlagert erscheint, ist nicht nur eine Folge der unserer Rechnung zugrunde gelegten Zahlenannahmen, sondern bleibt auch bei einer Variation dieser Annahmen in weiten Grenzen richtig.

a) Ohne Absorption ( $\kappa = 0$ ).b) Mit Absorption ( $\kappa = 0,2$ ).Abb. 2. Die Funktion  $\delta$  nach Formel (11).

— Realteil, - - - - Imaginärteil

a) Ohne Absorption ( $\kappa = 0$ ).b) Mit Absorption ( $\kappa = 0,2$ ).Abb. 3. Die reflektierte Intensität  $I$  nach Formel (16) und (17).— für die positive Fläche ( $1 \ 1 \ 1$ ), - - - - für die negative Fläche ( $\bar{1} \ \bar{1} \ \bar{1}$ )

Die für die beiden polaren Flächen errechneten Intensitätsfunktionen stimmen fast miteinander überein. Für die negative Fläche liegt die Kurve im Selektivreflexionsgebiet um einen kleinen Betrag unterhalb der anderen Kurve (die Abweichungen der beiden Kurven sind in Abb. 3b übertrieben gezeichnet). In der Lage der Intensitätsmaxima ist kein Unterschied feststellbar.

Das „scheinbare innere Potential“, berechnet aus der Lage der Intensitätsmaxima in Abb. 3b, beträgt etwa 1,5 Volt.

## 9. Folgerungen

Obwohl natürlich eine quantitative Übereinstimmung unseres Ergebnisses mit der Erfahrung wegen der Unsicherheit der Zahlenannahmen für  $V_g$  und  $\alpha$  und wegen des geringen Näherungsgrades unseres Ansatzes nicht zu fordern ist, scheint doch folgendes qualitativ sicher zu sein:

a) Die Breite eines Reflexes wird durch die Absorption verringert. Dieser Befund deckt sich mit einer Feststellung von Harding<sup>1)</sup>. (Unter „Breite eines Reflexes“ ist hier die Halbwertsbreite einer Gauss'schen Fehlerkurve zu verstehen, durch welche man den Intensitätsverlauf eines Reflexes annähern kann.)

b) Der Intensitätsverlauf eines Reflexes wird durch den Einfluß der Absorption in der Weise unsymmetrisch, daß das Intensitätsmaximum auf der Seite größerer Winkel liegt. Derartige Reflexformen sind aus den Untersuchungen von Yamaguti<sup>2)</sup> bekannt.

c) Durch die Verlagerung<sup>3)</sup> der Reflexschwerpunkte nach der Seite größerer Winkel werden Werte des inneren Potentials vorgetauscht, die kleiner als  $V_0$  sind. Das scheinbare innere Potential unterscheidet sich um so mehr von  $V_0$ , je größer die Breite des Selektivreflexionsgebietes, also der Absolutbetrag des Fourierkoeffizienten  $V_g$  ist. Da  $|V_g|$  im allgemeinen mit wachsender Ordnungszahl  $g$  kleiner wird und rasch gegen 0 absinkt, kann also der experimentell gefundene Anstieg des scheinbaren inneren Potentials mit der Ordnungszahl allein auf Grund der Absorptionsannahme erklärt werden. Wenn man näherungsweise annimmt, daß die Intensitätsmaxima bei allen Reflexen an den Grenzen der Selektivreflexionsgebiete liegen, kann man für das scheinbare innere Potential  $\Phi_g$  die Formel angeben:

$$\Phi_g = V_0 - |V_g|.$$

Wie gesagt, ist es aber nicht zu erwarten, daß diese Formel die Erfahrung quantitativ wiedergibt. Denn einerseits kann der erwähnte Effekt, wie Kikuchi<sup>3)</sup> gezeigt hat, auch ohne Absorptionsannahme durch Berücksichtigung der in den höheren Näherungen der Betheschen Theorie auftretenden Zusatzglieder in den dynamischen Potentialgrößen erklärt werden. Andererseits ist es anzunehmen, daß auch die Struktur der Oberfläche auf die Form der Reflexe und die Lage der Maxima einen wesentlichen Einfluß hat<sup>4)</sup>. (Vgl. die Ausführungen des nächsten Abschnittes).

1) J. W. Harding, a. a. O., S. 274.

2) T. Yamaguti, Proc. Phys. Math. Soc. Jap. 16. S. 95. 1934.

3) S. Kikuchi, a. a. O.

4) Vgl. J. W. Harding, a. a. O.

d) Daß die experimentell gefundenen Unterschiede im scheinbaren inneren Potential für die Reflexionen niederer Ordnung an den beiden polaren Tetraederflächen der Zinkblende (vgl. den I. Teil dieser Arbeit) durch den Absorptionsansatz nicht erklärt werden können, wird vielleicht auf den geringen Näherungsgrad unserer Rechnungen zurückzuführen sein. Es ist aber wahrscheinlicher, daß zur Erklärung Unterschiede im Feinbau der beiden Oberflächen herangezogen werden müssen.

Wegen des polaren Charakters der beiden Tetraederflächen der Zinkblende (vgl. Abb. 1 im I. Teil der Arbeit — an den beiden Gegenflächen liegen elektrostatische Doppelschichten verschiedener Polarität —) werden die beiden Flächen sicher Verschiedenheiten in ihrer Adsorptionsfähigkeit aufweisen. Es liegt deshalb nahe anzunehmen, daß adsorbierte Fremdstoffschichten verschiedener Stärke oder verschiedenen Charakters den genannten Effekt hervorrufen. Ob noch andere Ursachen dabei mitwirken, z. B. Unterschiede in den Gitterkonstanten oder verschiedene Häufigkeit von submikroskopischen Fehlstellen in beiden Oberflächen, ist natürlich schwer zu entscheiden.

Ich danke an dieser Stelle noch meinem Bruder Dr. G. Molière für wertvolle Ratschläge und Diskussionen. Vor allem sei Herrn Prof. Dr. Thiessen für sein förderndes Interesse und seine Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

(Eingegangen 23. November 1938)

**Massenspektrographische Untersuchungen  
an Wasserstoff- und Heliumkanalstrahlen  
( $H_3^+$ ,  $H_2^-$ ,  $HeH^+$ ,  $HeD^+$ ,  $He^-$ )<sup>1)</sup>**

Von Julius W. Hiby

(Mit 9 Abbildungen)

**Einleitung**

Ein interessanter Bestandteil des Wasserstoffkanalstrahls ist das Teilchen  $H_3^+$ , das positive Ion einer 3atomigen Wasserstoffmodifikation. J. J. Thomson<sup>2)</sup> entdeckte es bei seinen massenspektrographischen Arbeiten; spätere Untersuchungen<sup>3)</sup> ergaben, daß sich dieses Teilchen in der Glimmentladung durch Ionenstoß nach der Gleichung  $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$  bei genügend hohem Gasdruck sehr häufig bildet, ebenso auch das analoge Ion  $D_3^+$  in Deuterium.

Nach der Auffindung des positiven Ions interessierten sich natürlich die Chemiker für die Möglichkeit der Existenz eines Moleküls  $H_3$  in neutralem Zustand. In einer großen Anzahl chemischer Arbeiten<sup>4)</sup> wurde behauptet, daß bei verschiedenen Prozessen, meistens jedoch in der Glimmentladung, eine aktive Form des Wasserstoffs auftreten kann, die sich durch die Art ihrer reduzierenden Eigenschaften von atomarem Wasserstoff wesentlich unterscheidet; es lag nahe, an die Bildung eines „Hyzons“  $H_3$ , eines Ozons des Wasserstoffs zu denken. Die Behauptungen konnten jedoch immer widerlegt, die Vorgänge einwandfrei durch bereits bekannte Reaktionen erklärt werden.

In manchen Fällen handelte es sich um eine Täuschung durch Bildung von Schwefelwasserstoff oder Siliciumwasserstoffen, wie die Untersuchungen von A. Bach<sup>5)</sup>, F. Paneth<sup>6)</sup> und E. Hiedemann<sup>7)</sup>

1) D 19; mündl. Prüfung 28. April 1938.

2) J. J. Thomson, Rays of Positive Electricity, 1913.

3) A. J. Dempster, Phys. Rev. 8. S. 651. 1916; G. P. Harnwell, Phys. Rev. 29. S. 830. 1927; O. Luhr, J. Chem. Phys. 3. S. 146. 1935.

4) Ausführliche Literatur in Gmelins Handb. d. anorg. Chem. 8. S. 267 ff. 1927; ferner bei E. Hiedemann, Ztsch. f. phys. Chem. 153. S. 210. 1931; 164. S. 20. 1933.

5) A. Bach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. S. 1388. 1925.

6) F. Paneth, E. Klever u. K. Peters, Ztschr. f. Elektrochem. 33. S. 102. 1927.

7) E. Hiedemann, a. a. O.



nachwiesen. In allen anderen Fällen war die beobachtete Aktivität des Gases von sehr kurzer Dauer und konnte durch die einfachere Annahme einer Wirkung atomaren Wasserstoffs erklärt werden<sup>1)</sup>.

Erst eine Beobachtung von R. Conrad<sup>2)</sup> schien einen physikalischen Nachweis eines neutralen Moleküls  $H_3$  zu bringen. Er entfernte aus einem Kanalstrahl alle geladenen Teilchen durch ein elektrisches Feld. Zerlegte er den restlichen Strahl dann durch das Feld eines Massenspektrographen, so waren wieder, wenn auch in sehr geringer Menge, positive Ionen der Masse 3 nachzuweisen; diese mußten sich auf dem Wege zwischen Vorablenkung und Zerlegungsfeld aus neutralen Teilchen der Masse 3 durch Umladung gebildet haben. Nun war aber kurz vorher das Deuterium entdeckt worden, und E. Hiedemann<sup>3)</sup> machte darauf aufmerksam, daß die von Conrad gefundenen Teilchen vermutlich Moleküle HD waren.

Die theoretische Möglichkeit eines neutralen Moleküls  $H_3$  muß noch offengelassen werden. Man begegnet manchmal der unrichtigen Darstellung, ein solches Molekül in unangeregtem Zustand könne nach dem Pauliprinzip nicht existieren. Das Pauliprinzip<sup>4)</sup> verneint lediglich die Möglichkeit, an ein Wasserstoffmolekül ein drittes, unangeregtes Wasserstoffatom anzulagern; ob ein stabiler Grundzustand oder wenigstens angeregte Zustände eines Moleküls  $H_3$  denkbar sind, ist eine Frage der näheren wellenmechanischen Berechnung.

Die vorliegende Arbeit stellt sich nun die experimentelle Beantwortung der Frage nach der Existenz eines neutralen Moleküls  $H_3$  im Kanalstrahl zur Hauptaufgabe.

Eine weitere Aufgabe war die Aufklärung einer merkwürdigen, schon von J. J. Thomson angeführten Erfahrung: Er erhielt immer dann im Massenspektrogramm eine besonders starke Parabel  $H_3^+$ , wenn als Füllgas der Entladungsröhre ein Gas verwendet wurde,

1) Hier müssen neuere Versuche von A. C. Grubb u. A. B. van Claeve, J. Chem. Phys. **3**, S. 139. 1935, erwähnt werden, in denen die zeitliche Abnahme des aktiven Bestandteils des Gases im Sinne einer monomolekularen Reaktion verlief und von einer Wandvergiftung nicht beeinflusst wurde, so daß atomarer Wasserstoff nicht im Spiel zu sein schien. Zu diesen Versuchen ist jedoch zu bemerken, daß keinerlei Maßnahmen getroffen wurden, um die Mitführung von Ionen aus der Entladung in den Reaktionsraum zu verhindern. Die beobachteten Reduktionsvorgänge und ihre zeitliche Abnahme würden sich durch eine Wirkung von Ionen  $H_2^+$  oder  $H_3^+$  befriedigend erklären lassen. — Auf eine ähnliche Täuschung durch Wandaufladungen haben auch C. Naegeli u. B. Lambert hingewiesen, Helv. Chim. Acta **15**, S. 1137. 1932.

2) R. Conrad, Ztschr. f. Phys. **75**, S. 504. 1932.

3) E. Hiedemann, Ztschr. f. phys. Chem. **164**, S. 31. 1933.

4) W. Heitler u. F. London, Ztschr. f. Phys. **44**, S. 455. 1927; W. Jost, Ztschr. f. Elektrochem. **41**, S. 667. 1935.

das aus festem KOH durch Bombardement mit Kathodenstrahlen freigemacht worden war. F. W. Aston<sup>1)</sup> und R. Conrad<sup>2)</sup> bestätigten später diese Beobachtung; sie brachten etwas Ätzkali in das Entladungsrohr, wenn sie eine starke Parabel  $H_3^+$  erhalten wollten.

Schließlich sollte die Untersuchung auch auf den Heliumkanalstrahl ausgedehnt werden. Es war eine merkwürdige Erscheinung aufzuklären, die die auffallende Intensität der Ionen  $C^+$  und  $O^+$  im reinen Heliumkanalstrahl betrifft und auf die später im Zusammenhang eingegangen wird. Ferner sollte untersucht werden, ob das Heliumhydridmolekül  $HeH$  im Kanalstrahl neutral vorkommt; auch von diesem Molekül ist nur das positive Ion bekannt.

### Versuchsanordnung

Es wurde der in Abb. 1 schematisch dargestellte Thomson'sche Parabelmassenspektrograph benutzt. Die Spannung am Entladungsrohr betrug

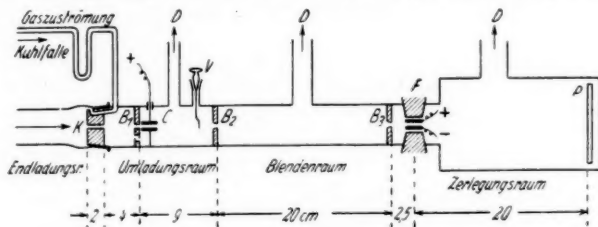


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung

20000 Volt, die Stromstärke 2 mA. Die Gaszuströmung wurde durch eine Kapillare mit veränderlichem Strömungswiderstand einreguliert<sup>3)</sup>; es war nicht schwierig, beliebig lange Zeit die Entladungsstromstärke auf 5% konstant zu halten, entsprechend einer Konstanz des Gasdruckes von 1%.

Der Kanalstrahl verläßt den Entladungsraum durch die 1 mm weite Kathodenbohrung  $K$  und durchheilt den Umladungsraum und den Blendenraum. Die beiden 0,3 mm weiten Lochblenden  $B_2$  und  $B_3$  dienen zur Ausblendung eines feinen Strahles, der bei  $F$  durch die beiden parallelen magnetischen und elektrischen Felder zerlegt wird. Auf der photographischen Platte  $P$  erscheinen Teilchen gleicher spezifischer Ladung  $e/m$  bekanntlich jeweils auf einer Parabelkurve und verteilen sich längs dieser nach ihren Geschwindigkeiten; die Ablenkung negativer Ionen erfolgt in den diagonal gegenüberliegenden Quadranten. Um die photographischen Platten bequem wechseln zu können, wurde die von Conrad angegebene Plattenschleuse benutzt. Bei  $D$  sind Anschlüsse an Hg-Diffusionspumpen.  $V$  ist eine Strahlenablenkung. Die Blende  $B_1$  und der Vorablenkungskondensator  $C$  waren erst beim zweiten Teil der Untersuchung vorhanden.

1) F. W. Aston, „Isotopes“, London 1924, S. 72.

2) R. Conrad, a. a. O.

3) J. W. Hiby, Phys. Ztschr. 39. S. 167. 1938.

Als Plattenmaterial bewährte sich ausgezeichnet die Spezialplatte „Q 1“ der Ilford Ltd., Ilford, London. Sie hat hohe Empfindlichkeit, feines Korn, völlige Schleierfreiheit, Lagerfähigkeit von über 1 Jahr, und kostet nur s 5/— das Dutzend  $9 \times 12$  cm. Die Empfindlichkeit für Massenstrahlen ist nach Angabe der Ilford Ltd. nicht, wie bei Schumannplatten, durch geringen Gelatinegehalt der Emulsion erreicht worden, sondern dadurch, daß durch ein besonderes Verfahren die Konzentration der Halogensilberkörner an der Schichtoberfläche erhöht worden ist, während die Körner einer normalen Platte vor der Trocknung auf den Grund der Emulsion absinken.

Agfa „Autolith“ und andere Reproduktionsplatten erwiesen sich als weniger brauchbar; auch bei langer Expositionszeit erhielt man bei ihnen nur ungenügende Schwärzung. Die Schumannplatten der Agfa haben gegenüber der „Q 1“-Platte den Nachteil größeren Kornes, außerdem erfordert es besondere Vorsichtsmaßnahmen, sie schleierfrei zu entwickeln.

Nach dem Rezept von V. Schumann<sup>1)</sup> selber hergestellte Schumannplatten waren empfindlich und sehr feinkörnig, neigten aber noch mehr zu Schleierbildung als die Agfa-Platte.

#### Die Intensitätsabhängigkeit der $H_3^+$ -Parabel vom Füllgas

Es wurde Wasserstoff verschiedener Herkunft verwendet und der Gasdruck stets auf eine Entladungsstromstärke von 2 mA und eine Spannung von 20 000 Volt einreguliert. Die schnellsten

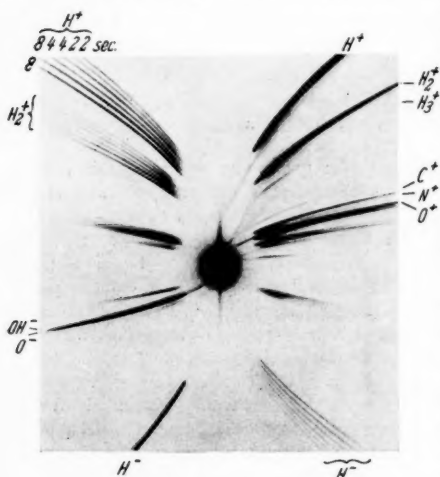


Abb. 2. Wasserstoff,  
durch Bombardement aus KOH.  
Oben links 2—8 Sek., rechts 6 Min.

Strahlteilchen erhielten so eine Geschwindigkeit von etwa 15 000 Volt. Die Intensität der Parabel  $H_3^+$  wurde jeweils mit der der Atomparabel  $H_1^+$  verglichen. Hierzu wurde die von H. Muckenthaler<sup>2)</sup> angewandte Methode benutzt. Auf der einen Seite der Platte wurde eine Aufnahme des Massenspektrums der Wasserstoffkanalstrahlen (Abb. 2)<sup>3)</sup> mit so langer Exposition gemacht, daß die Parabel  $H_3^+$  mittelgroße Schwärzung zeigte. Dann wurde das elektrische Zerlegungsfeld umgepolt, und auf der anderen Seite der Platte wurden mehrere Auf-

1) Vgl. E. von Angerer, *Wiss. Phot.*, Leipzig 1931, S. 57.

2) H. Muckenthaler, *Phys. Ztschr.* **35**, S. 851. 1934.

3) Aufnahmen im Verhältnis 3 : 4 verkleinert.

nahmen mit variierten kurzen Expositionszeiten von einigen Sekunden aufgenommen, und zwar jeweils mit etwas verändertem Magnetfeld.

Die Schwärzungen der Parabeln wurden an Stellen gleicher elektrischer Ablenkung (gleicher Abszisse), und zwar an der Stelle größter Schwärzung, nahe dem Parabelkopf, mikrophotometriert. Die Aufnahmen kurzer Exposition lieferten eine Schwärzungskurve  $S = f(t)$  für die  $H_1^+$ -Parabel. Man sucht nun diejenige Parabel von  $H_1^+$  auf, deren Schwärzung mit der  $H_3^+$ -Parabel auf der lange exponierten Aufnahme übereinstimmt. Das reziproke Verhältnis der beiden Expositionszeiten ist nach dem Reziprozitätsgesetz  $J \cdot t = \text{const}$  gleich dem Verhältnis der Intensitäten der Parabeln  $H_1^+$  und  $H_3^+$ . Als Symbol für dieses Verhältnis werde der Quotient  $H_1^+/H_3^+$  gebraucht, er ist dem Verhältnis der Teilchenzahlen natürlich nur proportional, da die photographische Wirksamkeit der Kanalstrahlen auch von Teilchenart und Geschwindigkeit abhängt.

Zuerst wurde elektrolytisch hergestellter Wasserstoff untersucht, dann ein Wasserstoff, der das natürliche Isotopenverhältnis des Wassers,  $\frac{[H]}{[D]} = 5000$ , besaß. Dieser Wasserstoff wurde durch quantitative Zersetzung einiger Tropfen Leitungswasser nach der Methode von A. und L. Farkas<sup>1)</sup> erzeugt: Wasserdampf wird an einer auf etwa 1000° geheizten Wolframdrahtspirale reduziert; der entstandene Wasserstoff wird durch eine Kühlfalle hindurch kontinuierlich abgepumpt und im Vorratsgefäß gesammelt.

Sowohl dieser Wasserstoff wie der elektrolytische ergaben ein Verhältnis  $\frac{H_1^+}{H_3^+} = 170 \pm 20$ .

Nun wurde, wie seinerzeit von J. J. Thomson angegeben, in einem getrennten Entladungsrohr ein kleiner Tiegel mit festem KOH in den Brennfleck von Kathodenstrahlen gebracht. Das erzeugte Gas, ein Gemisch hauptsächlich von Wasserdampf, Wasserstoff und Sauerstoff, strömte dann in das eigentliche Kanalstrahlenrohr. Jetzt ergab sich  $\frac{H_1^+}{H_3^+} = 300$ , gleichgültig, ob die Zuströmung durch eine Kühlfalle ging oder nicht (Abb. 2).

Der nächste Schritt war das Einbringen des KOH in das Kanalstrahlrohr selber; der Gasdruck konnte durch Anschluß einer zweiten Diffusionspumpe mit variabler Absauggeschwindigkeit einigermaßen konstant gehalten werden.  $H_1^+/H_3^+$  war jetzt auf etwa 600 gestiegen. Eine Zunahme an Deuterium gegenüber dem natürlichen

1) A. u. L. Farkas, *Nature* **132**. S. 894. 1933; *Proc. Roy. Soc.* **144**. S. 467. 1934.

Isotopenverhältnis, die J. J. Thomson<sup>1)</sup> einmal fand, war nicht festzustellen; sie hätte sich an der negativen Parabel  $D_1^-$  bei langen Expositionen zeigen müssen. Die Steigerung des Verhältnisses  $H_1^+/H_3^+$  von 170 auf 600 ließ sich ebenfalls dadurch erreichen, daß man einfach ein Gemisch von Wasserstoff und Luft als Füllgas benutzte. Als Ergebnis ist also festzustellen, daß durch Fremdgaszusätze die Parabel  $H_3^+$  *geschwächt* wurde, wie ja auch zunächst nach dem Bildungsmechanismus eines solchen mehratomigen Molekülions zu erwarten ist.

Die beiden folgenden Beobachtungen geben jedoch eine Erklärung dafür, daß bei Thomson, Aston und Conrad der aus KOH freigemachte Wasserstoff die Bildung von  $H_3^+$  scheinbar begünstigen konnte. Erstens: In einer mit Wasserstoff-Luft-Gemisch betriebenen Entladung herrscht ein bedeutend niedrigerer Gasdruck als in einer auf gleiche Stromstärke und Spannung eingestellten reinen Wasserstoffentladung.

Zweitens: Durchläuft ein Kanalstrahl einen gasgefüllten Raum, so nimmt bekanntlich die Menge der Atomionen  $H_1^+$  in Strahlrichtung nur bis zum (asymptotischen) Erreichen des Umladungsgleichgewichtes ab, um dann konstant zu bleiben; Streuverluste sind bei Drucken unter  $10^{-2}$  mm Hg unmerklich<sup>2)</sup>. Dagegen beobachtet man eine ständige Abnahme in Strahlrichtung der Anzahl der  $H_3^+$ -Ionen; die Abnahme pro Wegelement ist der noch vorhandenen Anzahl und dem Gasdruck proportional.

Die Intensität eines  $H_3^+$ -Kanalstrahls (= Anzahl der Ionen eines bestimmten Geschwindigkeitsintervalls, die in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit des Strahles fliegen) betrage in einem bestimmten Punkt  $= n_0$ ; schreitet man in Strahlrichtung um eine Strecke  $x$  fort, dann sinkt die Intensität auf  $n = n_0 e^{-\frac{px}{L}}$ ; dabei ist  $p$  = Gasdruck,  $L$  = mittlere Weglänge für die Existenz der Ionen  $H_3^+$  bei der Einheit des Gasdruckes. Die Ionen  $H_3^+$  zerfallen offenbar bei Zusammenstößen mit dem ruhenden Gas; welcher der drei möglichen Prozesse:

Zerfall durch Impulsübertragung,  
Umladung zum instabilen Molekül  $H_3$ ,  
Umladung zum instabilen<sup>3)</sup> Ion  $H_3^{++}$ ,

1) J. J. Thomson, Nature **133**. S. 280. 1934; Phil. Mag. **17**. S. 1025. 1934.

2) H. Bartels, Ann. d. Phys. [5] **13**. S. 373. 1932.

3) Eine wellenmechanische Berechnung des linearen und dreieckigen Modells eines Ions  $H_3^{++}$  durch G. S. Gordadse, Ztschr. f. Phys. **99**. S. 287. 1936, ergab dessen Nicht-Stabilität.

für den Zerfall verantwortlich ist, ließ sich mit der vorhandenen Apparatur nicht entscheiden.

Jedenfalls bewirkt dieser Zerfallsvorgang eine starke Abhängigkeit der Intensität der  $H_3^+$ -Parabel vom Entladungsdruck, vor allem dann, wenn der Kanalstrahl aus dem Entladungsraum nicht sofort ins Hochvakuum gelangt. Dieser Fall hat bei der Anordnung von Conrad vorgelegen, ebenfalls bei Thomson, der eine lange Kathodenbohrung benutzte mit entsprechend auf lange Strecke verteiltem Druckabfall.

Bei der vorliegenden Apparatur ließen sich ähnliche Verhältnisse durch eine Drosselung der Absaugung aus dem Umladungsraum herstellen. Abb. 3 wurde mit Wasserstoff aufgenommen; im Entladungs- und Umladungsraum herrschten Drucke von

$$p_1 = 5 \cdot 10^{-2}$$

bzw.

$$p_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg.}$$

Wurde die Entladung mit einem Gemisch

$$H_2 + \text{Luft}, 1:1,$$

betrieben und auf gleiche Stromstärke einreguliert, dann

wurden die niedrigeren Drucke  $p_1 = 2 \cdot 10^{-2}$  und  $p_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$  gemessen; zum Ausgleich der geringeren Wasserstoffkonzentration mußten die Expositionszeiten (Abb. 4) jetzt verdoppelt werden, um ungefähr gleiche Intensität der Atomparabeln zu erreichen. Diesmal hat die Luftbeimischung also deutlich eine Verstärkung der Parabel  $H_3^+$  relativ zur Parabel  $H_1^+$  bewirkt.

Die Kenntnis der mittleren Zerfallsweglänge des Ions  $H_3^+$  kann von Interesse sein. Aus den Gleichungen

$$n = n_0 e^{-\frac{p x}{L}} \quad \text{und} \quad n' = n_0 e^{-\frac{p' x}{L}}$$

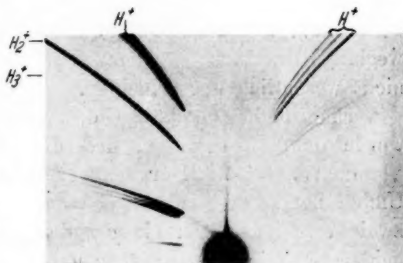


Abb. 3. Wasserstoff.  
Links 5 Min., rechts 2-2-4 Sek.

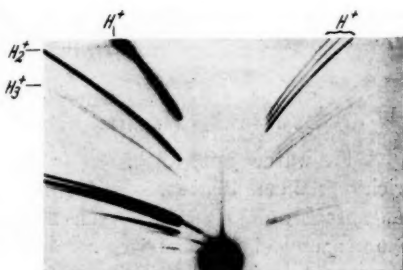


Abb. 4.  $H_2 + \text{Luft}, 1:1$ .  
Links 10 Min., rechts 4-4-8 Sek.

ergibt sie sich nach Elimination von  $n_0$  zu

$$L = \frac{x(p' - p)}{\ln \frac{n}{n'}}.$$

Da die Parabel  $H_3^+$  durch die schwache Parabel  $HD^+$  wegen der gleichen spezifischen Ladung dieser Ionen stets überlagert wird (s. u.), wurde Deuterium als Füllgas benutzt und die Zerfallsweglänge des Ions  $D_3^+$  gemessen; sie dürfte sich von der des  $H_3^+$  nicht wesentlich unterscheiden.

Eine definierte Länge des Umladungsraumes von  $x = 15$  cm wurde dadurch erhalten, daß die Kathodenbohrung  $K$  durch eine Blende von 0,1 mm Durchmesser ersetzt wurde. Jetzt konnten im Umladungsraum, unabhängig vom Entladungsdruck, nacheinander zwei verschiedene Drucke  $p$  und  $p'$  eingestellt werden. Bei diesen beiden verschiedenen Drucken und im übrigen gleichen Verhältnissen wurden verschiedene Intensitäten der Parabeln  $D_3^+$  gemessen. Da der Zerfall zwischen  $B_2$  und der Platte  $P$  zu vernachlässigen ist, kann man diese Intensitäten für die Werte  $n$  und  $n'$  in obige Gleichung einsetzen. — Die Messungen ergaben so einen Wert von ungefähr  $L = 8$  cm für  $D_3^+$  in Deuterium bei  $10^{-2}$  mm Hg Druck.

#### Untersuchung des Kanalstrahls auf Existenz neutraler Moleküle $H_2$ bzw. $D_2$

Es wurde jetzt (Abb. 1) der Kondensator  $C$  (Länge in Strahlrichtung 2 cm, Plattenabstand 3 mm, Ablenkungsspannung 400 Volt) angebracht; die Blende  $B_1$  von 1 mm Durchmesser diente nur zur Begrenzung eines definierten Strahlenbündels, ein Druckabfall wurde durch eine seitliche Bohrung verhindert. In den vier Räumen der Apparatur, die der Wasserstoffkanalstrahl nacheinander durchlief, herrschten die folgenden Gasdrucke:

- im Entladungsraum  $p_1 = 5 \cdot 10^{-2}$  mm Hg,
- im Umladungsraum  $p_2 = 7 \cdot 10^{-3}$ ,
- im Blendenraum  $p_3 = 15 \cdot 10^{-3}$ ,
- im Zerlegungsraum  $p_4 = 4 \cdot 10^{-5}$ , gemessen mit McLeod.

Im Umladungsraum spielt sich also folgendes ab: Bis zum Eintritt in den Kondensator  $C$  haben sich im Kanalstrahl viele neutrale Teilchen gebildet. Ein Teil von ihnen wird innerhalb des Kondensators wieder geladen und damit aus dem Strahl abgelenkt werden, die meisten kommen aber hindurch und haben nun bis zum Eintritt ins Vakuum bei der Blende  $B_2$  Gelegenheit, wieder positive Ionen zu bilden.



Wenn die mittleren Umladungsweglängen bekannt sind, ist der Vorgang quantitativ beschreibbar; so ergab sich die durch die Umladungsvorgänge bedingte Schwächung der Atomparabel  $H_1^+$  rechnerisch und experimentell zu etwa 50 %, konnte also durch doppelte Expositionszeit leicht wettgemacht werden.

Die Aufnahmen zeigten tatsächlich wie bei Co'nrad eine sehr schwache Parabel, die von positiven Ionen der Masse 3 herrührte. Auch bei Entladung in Wasserstoff, der aus käuflichem „leichten Wasser“ hergestellt wurde, in dem die Deuteriumkonzentration unter 1:200000 betrug, konnte diese Parabel nicht ganz zum Verschwinden gebracht werden. Doch auch hierbei war noch ein Vorhandensein von  $HD^+$  im Kanalstrahl möglich, denn es ist bekannt, daß in Apparaturen, in denen die Elektroden nicht sehr sorgfältig ausgeheizt werden können, die Wasserstoff- und folglich auch Deuteriumparabeln nie ganz zum Verschwinden gebracht werden können.

Nun wurde eine Aufnahme mit Deuterium gemacht, welches aus käuflichem „schweren Wasser“ durch Zersetzung am Wolframdraht entwickelt wurde; erst durch den Deuteriumkanalstrahl war eine eindeutige Entscheidung zu erwarten, weil sich bei ihm die Parabeln der 2- und 3atomigen Moleküliionen nicht über-



Abb. 5. Deuterium, wie Abb. 6.  
Störende Umladungsstreifen

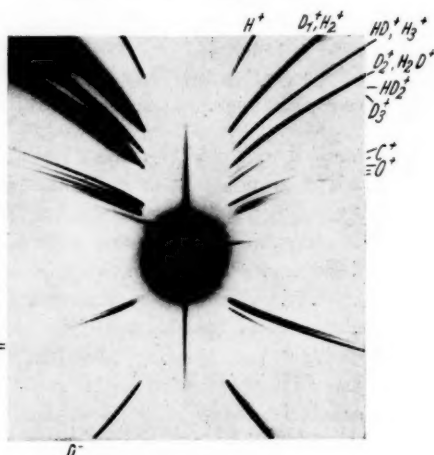


Abb. 6. Deuterium.  
Oben links 1.Std., mit Vorablenkung  
Oben rechts 1 Min., ohne Vorablenkung

lagern. Das Ergebnis zeigt Abb. 6: Während ohne Vorablenkungsfeld die Ionen  $D_3^+$  und  $HD_2^+$  bei einer Exposition von einer Minute sehr stark auftraten (schon bei 1 Sek. waren sie eben sichtbar), war nach Einschaltung der Vorablenkung auch auf einer 1 stündigen Aufnahme keine Spur dieser Parabeln vorhanden. Hiermit ist der Nachweis erbracht, daß die von Conrad beobachteten Teilchen nicht  $H_3^+$ , sondern normale Molekülionen  $HD^+$  waren.

Zur Aufnahme Abb. 6 sind noch folgende Bemerkungen zu machen. Erstens: Die 1 stündige Aufnahme zeigt eine sehr schwache (auf Reproduktion nicht sichtbare) Parabel von Ionen der Masse 6, deren Kopf an der Stelle doppelter elektrischer Ablenkung (Abszisse) liegt; diese muß von Teilchen herrühren, die in der Entladung als  $C^+$ -Ionen beschleunigt wurden, das Vorablenkungsfeld neutral passierten und vor Erreichen der Zerlegungsfelder zu  $C^{++}$  umgeladen wurden, wie man sich leicht überlegt. Zweitens: Der Kenner von

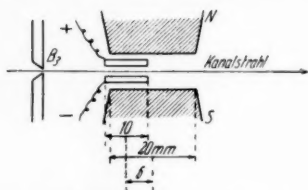


Abb. 7. Anordnung der massenspektrographischen Felder

Parabelspektrogrammen wird bemerken, daß die Umladungsstreifen nicht das gewöhnliche Aussehen haben. Diese werden bekanntlich durch Teilchen erzeugt, die sich während des Durchlaufens der Zerlegungsfelder  $F$  oder deren Streufelder umladen; im Normalfall, wenn nämlich elektrisches und magnetisches Feld räumlich zusammenfallen, handelt es sich um diffuse Streifen, die die Parabelmaxima mit dem unabgelenkten Punkt in der Plattenmitte verbinden. Bei Aufnahmen mit Deuterium waren die Umladungsstreifen der stark überexponierten Parabeln sehr hinderlich, weil sie die Stelle überdeckten, an der eine schwache Parabel  $D_3^+$  hätte auftreten können (Abb. 5). Diese Schwierigkeit wurde durch einen kleinen Kunstgriff überwunden. Durch ungleiche Länge der beiden Felder  $F$  und eine geringe Verschiebung gegeneinander (Abb. 7) wurde erreicht, daß jeder Umladungsstreifen in zwei breitere, in Ordinateenrichtung verschobene, kaum noch sichtbare Bänder auseinandergezogen wurde, wie hier nicht näher ausgeführt sei.

Es sind nun 2 Fälle denkbar, in denen vorhandene Moleküle  $H_2$  bzw.  $D_2$  sich unserer Beobachtung hätten entziehen können. Erstens kann es sein, daß diese Moleküle nur im angeregten Zustand vorhanden waren und nach Verlust der Anregung zerfielen, daß sie also nur etwa während einer mittleren Anregungsdauer von  $10^{-8}$  Sek. existierten; während dieser Zeit würde  $D_2$  von 15000 Volt Ge-

schwindigkeit nur 0,7 cm zurücklegen. Zweitens könnte die mittlere Umladungsweglänge des neutralen  $D_3$  klein sein gegen die Länge des Kondensators  $C$ . In beiden Fällen wären Moleküle  $D_3$  nicht unabgelenkt durch diesen Kondensator hindurchgekommen.

Um diese Möglichkeiten zu berücksichtigen, wurde zunächst der Kondensator  $C$  verkürzt, dann auch eine Erniedrigung des Umladungsdruckes vorgenommen, um hierdurch eine Verlängerung der Umladungsweglängen der neutralen Teilchen zu erreichen.

Der Kondensator  $C$  erhielt eine Plattenlänge in Strahlrichtung von 2 mm und einen Plattenabstand von 1 mm; ein geerdetes Gehäuse verhinderte die Ausbildung einer Entladung und sorgte dafür, daß das Streufeld so klein wurde, daß seine Ablenkungswirkung zu vernachlässigen war. Die Ablenkungsspannung betrug 800 Volt.

Es wurden Aufnahmen bei Drucken im Umladungsraum von  $9 \cdot 10^{-3}$  und  $2 \cdot 10^{-3}$  mm Hg gemacht. Weitere Erniedrigung dieses Druckes hat deshalb keinen Zweck, weil dann auf dem Wege bis  $C$  zu wenig neutrale Teile entstehen können. 1stündige Expositionen zeigten wiederum keine Spur einer Parabel  $D_3^+$ .

Eine quantitative Angabe, unter welchem Betrag die Anzahl stabiler oder kurzlebiger Moleküle  $D_3$  im Kanalstrahl nach unserem Ergebnis liegen muß, läßt sich nicht machen, da man über die Umladungsweglängen dieser Teilchen keine Voraussetzungen machen kann. Infolge des großen Expositionsverhältnisses von 1 Std. zu 1 Sek. muß dieser Betrag jedenfalls klein sein.

#### Diskussion

Neutrale Moleküle  $D_3$  wurden im Kanalstrahl nicht gefunden. Die Ionen  $D_3^+$  und  $H_3^+$  stehen somit in interessantem Gegensatz nicht nur zu den stabilen Molekülen, sondern auch zu den vielen instabilen Bestandteilen der Kanalstrahlen, wie Radikalen usw., die theoretisch neutral existieren können: alle diese Ionen können sich neutral umladen, ohne zu zerfallen.

Die Auffindung eines kurzlebigen, angeregten Moleküls  $D_3$  im Kanalstrahl war aus folgenden Gründen nicht zu erwarten oder vielmehr war nicht wahrscheinlicher, als die eines stabilen Moleküls. Untersuchungen von R. Döpel<sup>1)</sup> haben ergeben, daß bei der Neutralisation von Protonen im Kanalstrahl die eingefangenen Elektronen sofort den Grundzustand erreichen, jedenfalls bei weniger als 1‰ der Neutralisationen einen angeregten Zustand. Erst aus dem Grund-

1) R. Döpel, Ztschr. f. Phys. 87. S. 356. 1934. Die Untersuchung umfaßte allerdings nicht die Lymanserie.

zustand kann Anregung erfolgen; die Umladung verläuft strahlungslos; das bewegte Leuchten eines Kanalstrahles emittiert keine Grenzkontinua. Falls man dieses Ergebnis von Döpel auch auf Moleküle übertragen darf, so müßte im Kanalstrahl der Weg vom Ion  $H_3^+$  zu einem neutralen, angeregten  $H_3$  über dessen Grundzustand führen, und dieser ist eben nicht stabil.

Diese Überlegungen gelten nicht für solche Neutralisationsvorgänge, bei denen Ionen sich mit freien Elektronen rekombinieren. Deshalb ist es durchaus möglich, daß in einer Glimmentladung aus  $H_3^+$ -Ionen wenigstens angeregte Moleküle  $H_3$  entstehen können und spektroskopisch nachweisbar wären.

#### Negative Molekülionen $H_2^-$

Bei Gelegenheit der Wasserstoffaufnahmen wurde auch die Parabel der *negativen* Teilchen der Masse 2 untersucht. Man hat bisher nicht gewußt, ob diese sehr schwache Parabel lediglich von Atomionen  $D^-$  herrührt, oder ob sich auch Moleküle  $H_2^-$  überlagern. Aus dem Intensitätsverhältnis läßt sich dies bei den vorhandenen großen Unterschieden der Expositionsdauer nicht mehr mit Sicherheit entscheiden.

Die Mikrophotometrierung ergab zunächst, daß die fragliche negative Parabel außer dem Parabelkopf ein zweites Maximum an der Stelle  $1\frac{1}{2}$  facher elektrischer Ablenkung aufwies. Sie zeigte also den Typus normaler Atomparabeln: Überlagerung von schnellen Atomen D mit langsameren, die aus Molekülen HD nach der Beschleunigung durch Zerfall entstanden sind und deshalb nur  $\frac{2}{3}$  der Bewegungsenergie haben. Trotzdem war noch eine Überlagerung durch ein Moleküliön  $H_2^-$  möglich.

Auch hier war eine Entscheidung durch Analyse eines Deuteriumkanalstrahls möglich, weil bei ihm eine negative Molekülpabel ohne Überlagerung erscheinen würde. Auch bei 1 stündiger Exposition war keine Spur von Molekülen  $D_2^-$  oder  $HD^-$  zu sehen (Abb. 6). Der untersuchte Kanalstrahl befand sich nahezu im Umladungsgleichgewicht. Durch Intensitätsvergleich läßt sich aussagen, daß im Kanalstrahl bei den vorliegenden Bedingungen die Zahl negativer Moleküle  $D_2^-$  jedenfalls unter  $\frac{1}{30000}$  der Zahl der positiven Moleküle  $D_2^+$  liegt; man darf diese Aussage wohl auch entsprechend auf Wasserstoffmoleküle  $H_2^-$  übertragen.

#### Die Verunreinigungen $C^+$ und $O^+$ im Heliumkanalstrahl

H. Muckenthaler (a. a. O.) machte darauf aufmerksam, daß bei Aufnahmen mit gut gereinigtem Helium die Parabeln  $C^+$  und  $O^+$

neben dem stets vorhandenen Wasserstoff in merkwürdig großer Intensität auftreten. Diese Angabe konnte zunächst bestätigt werden (Abb. 8a).

Wurde jedoch in der Apparatur, Abb. 1, die Kathodenbohrung *K* durch eine 0,1 mm weite Blende ersetzt, so daß der Kanalstrahl aus

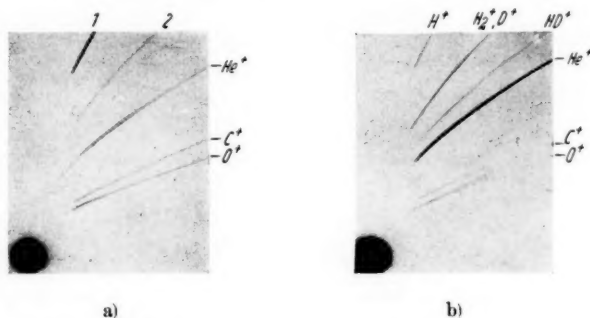


Abb. 8. Helium, 2 Sek.; Druck im Umladungsraum:  
a)  $10^{-2}$  mm Hg    b)  $2 \cdot 10^{-4}$  mm Hg

dem Entladungsraum unmittelbar ins Hochvakuum eintrat, so bot sich das völlig veränderte Bild der Abb. 8 b: Die Verunreinigungen sind jetzt größenordnungsmäßig schwächer als die Heliumparabel.

Die Erklärung hierfür dürfte sehr einfach sein. Bei der ersten Aufnahme hat das Helium des Kanalstrahls die Möglichkeit, sich ins Umladungsgleichgewicht zu setzen, welches nach den Messungen von P. Rudnick<sup>1)</sup> sehr stark auf der Seite der neutralen Atome liegt. Die positiven Ionen der Verunreinigungen jedoch haben im Helium des Umladungsraumes offenbar wesentlich größere Umladungsweglängen; Messungen liegen hierüber nicht vor, die Annahme stimmt jedoch durchaus mit der Arbeitshypothese für Umladungsvorgänge von R. Döpel<sup>2)</sup> überein. Auf diese Weise ist es erklärlich, daß die Intensität der Heliumionen gegen die der anderen Ionen so stark zurücktritt. Demgegenüber gibt Abb. 8 b die wirklichen Intensitätsverhältnisse im Strahl nach Verlassen der Entladung wieder, da der Strahl diesmal im Hochvakuum verlief und keine Umladungen mehr auftreten konnten.

1) P. Rudnick, Phys. Rev. **38**, S. 1342. 1931.

2) R. Döpel, Ann. d. Phys. [5] **16**, S. 1. 1933.

Heliumhydrid und -Deuterid. Das Ion  $\text{He}^-$ 

Das Ion  $\text{HeH}^+$  ist schon mehrfach beobachtet worden<sup>1)</sup>. Eine wellenmechanische Rechnung von J. Y. Beach<sup>2)</sup> bestätigte die Stabilität seines Grundzustandes, ferner die Instabilität eines Ions  $\text{HeH}^{++}$ .

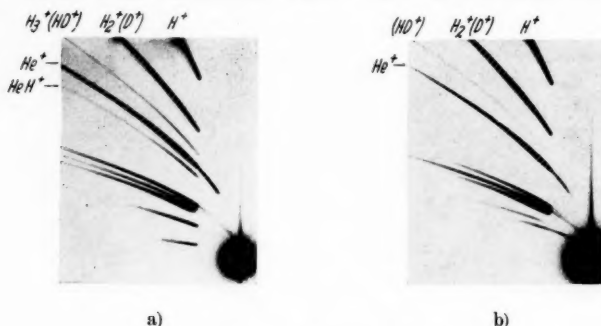


Abb. 9. Helium + Wasserstoff, 1 : 1, 5 Min.  
a) ohne Vorablenkungsfeld    b) mit Vorablenkungsfeld

Abb. 9 zeigt das Massenspektrum eines Gemisches von Helium und Wasserstoff. Die Parabel  $\text{HeH}^+$  ist schon bei einer Exposition von 2 Sek. sichtbar; nach Anlegen der Vorablenkungsspannung jedoch selbst nicht bei 1 stündiger Exposition. Das Ion  $\text{HeH}^+$  ist also vom gleichen Typus wie das Ion  $\text{H}_3^+$ , es zerfällt bei Neutralisation im Kanalstrahl. Ebenso verhielt sich das Ion  $\text{HeD}^+$  bei Aufnahmen mit Helium-Deuterium-Gemisch.

Bei reinen Heliumaufnahmen zeigte sich eine schwache Parabel  $\text{He}^-$ ; ihre Intensität bei Umladungsgleichgewicht ist größenordnungsmäßig 1 % der der positiven Parabel  $\text{He}^+$ . Die Existenz des negativen Helumions im Kanalstrahl ist hierdurch sichergestellt. Eine ältere, subjektive Beobachtung Döpels<sup>3)</sup> mußte als zweifelhaft gelten, hatte er doch auch eine starke Parabel  $\text{H}_2^-$  beobachtet, was nur auf eine Täuschung durch Umladungsstreifen zurückgeführt werden kann. In der Glimmentladung ist  $\text{He}^-$  nach O. Tüxen<sup>4)</sup> nicht vorhanden.

1) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **43**. S. 103. 1933; H. Lukanow u. W. Schütze, Ztschr. f. Phys. **82**. S. 610. 1933.

2) J. Y. Beach, J. Chem. Phys. **4**. S. 353. 1936.

3) R. Döpel, Ann. d. Phys. **76**. S. 1. 1925.

4) O. Tüxen, Ztschr. f. Phys. **103**. S. 463. 1936.

### Zusammenfassung

1. Die Intensitätsabhängigkeit der massenspektrographischen Parabel  $H_3^+$  vom Füllgas der Entladungsröhre wurde untersucht. Beimischung von Sauerstoff, Luft usw. zum Wasserstoff-Füllgas verminderte die Intensität der Parabel  $H_3^+$  relativ zur Atomparabel.

2. Es wurde gezeigt, daß bei bestimmten Versuchsbedingungen durch Fremdgasbeimischung eine Verstärkung der Parabel  $H_3^+$  eintreten kann, da infolge des bei gleichen Entladungsbedingungen verminderten Gasdruckes dann weniger der bereits beschleunigten Ionen zerfallen.

3. Die mittlere Zerfallsweglänge der Ionen  $D_3^+$  in Deuterium von  $10^{-2}$  mm Hg Druck wurde zu  $L = 8$  cm gemessen.

4. Es wurde eine Methode angegeben, die Intensität störender Umladungsstreifen herabzusetzen.

5. Nach einer von R. Conrad angegebenen Methode wurde ein Kanalstrahl auf die Anwesenheit von neutralen Molekülen  $D_3$  untersucht. Weder stabile noch kurzlebige, angeregte Teilchen waren nachweisbar; letztere sind im Kanalstrahl auch nicht zu erwarten.

6. Negative Moleküle  $D_2^-$  wurden im Kanalstrahl nicht gefunden; ihre Anzahl lag unter  $1/30000$  der Zahl der positiven Moleküle.

7. Das Hervortreten von Verunreinigungen im Heliummassenspektrum ließ sich auf die großen Unterschiede in den Umladungsweglängen der positiven Ionen zurückführen.

8. Neutrale Moleküle  $HeH$  und  $HeD$  konnten im Kanalstrahl nicht festgestellt werden.

9. Das negative Heliumion  $He^-$  wurde gefunden.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität München ausgeführt. Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. W. Gerlach, danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse. Vor allem aber fühle ich mich Herrn Prof. Dr. E. Rüchardt, unter dessen spezieller Anleitung ich diese Untersuchungen ausführen durfte, für die Anregung zu der Arbeit und für sein durch viele Besprechungen und Ratschläge bewiesenes, außerordentliches Interesse zu größtem Dank verpflichtet.

München, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 3. Dezember 1938)



**Bemerkung zu der Arbeit  
„Untersuchungen der Kristallkeime“**

(C. Hammer, *Ann. d. Phys.* [5] **33**, S. 445–458. 1938)

**Von G. Kornfeld**

Die erwähnte Arbeit mündet in dem Ergebnis, daß das Auskristallisieren aus einer unterkühlten Schmelze wesentlich unter dem Einfluß von Fremdkörpern als Ultrakeimen erfolgt, die in keinem Zusammenhang mit der Schmelze stehen.

Dazu ist zu sagen, daß dieses Ergebnis sich wohl auf den Sonderfall einer Schmelze mit starkem Gehalt an Fremdkörpern bezieht. Ein wesentlich anderes Resultat wurde vor Jahren in einer statistischen Untersuchung an unterkühltem Salol erhalten<sup>1)</sup>:

Zwei Serien von je 500 nummerierten Glasröhrchen, die mit Salol gefüllt und zugeschmolzen waren, wurden durch viele Wochen in einem Bad von bestimmter Unterkühlungstemperatur in regelmäßigen Abständen beobachtet. Röhrchen, in denen Kristallisation eingesetzt hatte, wurden registriert, dann eine bestimmte Zeit bei einer konstanten Temperatur über der Schmelztemperatur belassen und schließlich wieder in das erste Bad gebracht. Auf diese Weise wurde eine große Zahl von Kristallisationsakten notiert und gleichzeitig festgestellt, in wie vielen Röhrchen die Kristallisation einmal, zweimal, dreimal und mehrmals erfolgte. Das Ergebnis wurde mit der Verteilung der Kristallisationsakte über die verschiedenen Röhrchen verglichen, die bei völlig dem Zufall überlassener Kristallisation erwartet werden konnte. Es stellte sich dabei heraus, daß nur wenige Röhrchen als „bevorzugt“ ausgeschaltet werden mußten, bei denen demgemäß angenommen wurde, daß Fremdkörper die Keimbildung veranlaßten. In der großen Mehrzahl der Fälle aber waren die Kristallisationsakte über die Röhrchen so verteilt, wie die Statistik erwarten ließ, wenn die Wahrscheinlichkeit der Kristallisation für alle Röhrchen gleich war.

1) G. Kornfeld, *Monatsh. f. Chem.* **37**, S. 375–399. 1916.

Rochester, N.-Y. (USA.), Research Laboratory, Kodak Park.

(Eingegangen 9. Dezember 1938)